



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Estudio de la Oxidación de Nanopartículas de Bismuto
Preparadas Mediante la Técnica Ablación Láser de Sólidos
en Líquidos

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

FÍSICO

PRESENTA:

CÉSAR BENJAMÍN MORALES RAMOS

ASESOR:

DR. MARCO ANTONIO CAMACHO LÓPEZ

COASESOR

DR. PEDRO GUILLERMO REYES ROMERO



TOLUCA, MÉXICO

JUNIO, 2019

Resumen

En el presente trabajo se describe el estudio de la oxidación gradual de nanopartículas de bismuto (NPs de Bi) realizadas mediante la técnica ablación láser de sólidos en líquidos (por su acrónimo en inglés, laser ablation of solids in liquids «LASL»), empleando un sistema laser Nd: YAG de 7 ns de duración de pulso con emisión en 1064 nm, frecuencia de repetición de 15 Hz y una energía por pulso de 50 mJ. Se irradió un blanco de Bi sumergido en 10 mililitros de agua desionizada (sin focalizar haz) durante cinco minutos, obteniendo una solución coloidal altamente concentrada. Se observó que 5 días posteriores a su síntesis, cambia completamente su contraste óptico. El material fue analizando conforme pasaba tiempo suspendido en el medio líquido. Las nanoestructuras obtenidas se caracterizaron mediante espectroscopía Raman, espectroscopía UV-Vis y microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), con el fin de estudiar las propiedades ópticas, morfológicas y estructurales de las NPs de Bi y Bi₂O₃, respectivamente.

La presente tesis está conformada por cuatro capítulos. El capítulo I, describe los fundamentos teóricos que se requieren para comprender la técnica LASL, algunas generalidades sobre el bismuto y los principales polimorfos del óxido de bismuto. El capítulo II, presenta las técnicas de caracterización empleadas para el análisis del material. El capítulo III, expone el proceso experimental que se llevó a cabo, así como la configuración práctica para la ablación láser de sólidos en líquidos, además de la preparación de las muestras para llevarlas a los distintos métodos de caracterización. La descripción y discusión de resultados se encuentra en el capítulo IV. Finalmente se presentan las conclusiones de la investigación.

CONTENIDO

| | |
|--|------|
| RESUMEN..... | 1 |
| AGRADECIMIENTOS | III |
| ACRÓNIMOS | VI |
| HIPÓTESIS | VII |
| OBJETIVOS..... | VII |
| INTRODUCCIÓN | VIII |
| CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO..... | 1 |
| 1.1. SISTEMA LÁSER Y SUS CARACTERÍSTICAS..... | 2 |
| 1.1.1. Mecanismo de generación de luz coherente..... | 3 |
| 1.1.2. Láseres de estado sólido y sistema Nd: YAG pulsado | 4 |
| 1.1. OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS..... | 5 |
| 1.1.1. Nanopartículas | 5 |
| 1.1.2. Métodos de síntesis | 6 |
| 1.2. ABLACIÓN LÁSER PULSADA (PLA) | 7 |
| 1.2.1. Ablación láser de sólidos en líquidos | 9 |
| 1.3. BREVE RESEÑA SOBRE EL BISMUTO | 12 |
| 1.3.1. Aplicaciones..... | 14 |
| 1.4. ÓXIDO DE BISMUTO | 14 |
| 1.4.1. Propiedades de los polimorfos del óxido de bismuto | 14 |
| REFERENCIAS | 17 |
| CAPÍTULO II. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN..... | 21 |
| 2.1. ESPECTROSCOPIA RAMAN | 22 |
| 2.1.1. Instrumentación | 23 |
| 2.2. ESPECTROSCOPÍA UV-VIS | 23 |
| 2.2.1. Transmitancia y absorbancia..... | 25 |
| 2.2.2. Instrumentación | 26 |
| 2.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO | 27 |
| REFERENCIAS | 31 |
| CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL..... | 32 |
| METODOLOGÍA EXPERIMENTAL | 33 |
| 3.1. LIMPIEZA DEL BLANCO DE ABLACIÓN | 33 |
| 3.2. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE BI..... | 34 |
| 3.3. ESPECTROSCOPÍA RAMAN | 35 |
| 3.3.1. Preparación de muestras para ser observadas en el espectrómetro Raman | 37 |
| 3.4. UV-VISIBLE..... | 37 |
| 3.4.1. Preparación de soluciones para Caracterización UV-vis..... | 38 |
| 4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO | 39 |
| CAPÍTULO IV. DISCUSIÓN Y RESULTADOS | 40 |
| 4.1. RESULTADOS DE SÍNTESIS DE LAS NPS DE BI | 41 |
| 4.2. ESTUDIO ESTRUCTURAL, ÓPTICO Y MORFOLÓGICO PARA LAS NPS DE BI | 42 |

| | |
|--|-----------|
| 4.3. ESTUDIO ESTRUCTURAL, ÓPTICO Y MORFOLÓGICO PARA LAS NPS DE Bi_2O_3 | 47 |
| 4.3.1. Caracterización por espectroscopía Raman | 47 |
| 4.3.2 Caracterización UV-Visible del Bi_2O_3 | 50 |
| | 53 |
| 4.3.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de NPs de Bi_2O_3 | 54 |
| 4.4. RESUMEN DEL CAPÍTULO | 58 |
| REFERENCIAS | 59 |
| CAPÍTULO V. CONCLUSIONES | 60 |
| TRABAJO FUTURO | 62 |
| APÉNDICE A | 63 |
| APÉNDICE B | 64 |

Acrónimos

| | |
|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Bismuto | Bi |
| Nanopartículas de Bismuto | NPs de Bi |
| Nanopartículas de Óxido de Bismuto | NPs de Bi ₂ O ₃ |
| Ablación Láser de Sólidos en Líquidos | LASL |
| Microscopía Electrónica de Barrido | SEM |
| Espectroscopía Ultravioleta y Visible | UV-Vis |
| Óxido de Bismuto | Bi ₂ O ₃ |

Hipótesis

Las NPs de Bi en el coloide obtenido por LASL sufrirá oxidación por estar en interacción con especies oxidantes del agua desionizada, con lo cual el sistema evolucionará a un coloide de NPs de Bi_2O_3 .

Objetivos

Objetivo principal

Estudiar la oxidación de las NPs de Bi obtenidas en agua desionizada por medio de LASL, mediante distintas técnicas de caracterización.

Objetivos específicos

- Síntesis de nanopartículas de bismuto por LASL.
- Estudiar oxidación de las NPs de Bi en función del tiempo.
- Caracterizar las NPs de Bi_2O_3 por espectroscopía Raman, UV-Vis, y SEM

Introducción

En los últimos años, la comunidad científica ha estado interesada en el estudio de los nanomateriales, ya que presentan propiedades distintas a las que manifiestan cuando están en su forma másica o en bulto. Las nanopartículas de bismuto (Bi) y de óxido de bismuto (Bi_2O_3) tienen propiedades interesantes para ser utilizadas en diversas aplicaciones. Existen reportes sobre la preparación de estos materiales, en forma metálica u óxido mediante el uso de distintos métodos. Entre estos, la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos (LASL) es adecuada para la preparación de nanopartículas de diversos metales, cerámicos y semiconductores. Dichos materiales tienen un gran interés para el desarrollo de nuevas tecnologías, debido principalmente a que exhiben interesantes propiedades eléctricas [1] y ópticas [2].

El Bi_2O_3 se encuentra en cuatro estructuras cristalográficas conocidas como polimorfos, uno de ellos estable en condiciones ambientales $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (fase monoclinica), dos fases metaestables, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (estructura tetragonal) y $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (estructura cristalina cubica centrada en el cuerpo), por último, la fase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (estructura cubica centrada en la cara) estable a altas temperaturas (730°C - 825°C). Existen diversos métodos para la obtención de estos arreglos cristalográficos, como: oxidación térmica del Bi [3], biosíntesis asistida por ácido tánico [4], sol-gel [5], pirólisis de pulverización de llama [6], entre otras. Los métodos químicos generalmente dejan residuos no deseados durante el proceso de síntesis. En cambio, la técnica LASL es un método altamente eficiente, rápido y exento de generar residuos.

Debido a que el Bi es altamente maleable y tiene un bajo punto de fusión es posible aplicar la técnica LASL sin restricciones, en medios líquidos, siempre y cuando estos sean transparentes a la longitud de onda emitida por el láser (idealmente que no atenúen o dispersen la luz). Al aplicar esta técnica sobre un blanco de bismuto, se obtiene un sistema coloidal, es decir, una suspensión de partículas (dispersas) metálicas de Bi. Estas al estar expuestas a un medio acuoso, empiezan a sufrir una oxidación.

En este trabajo se reportan resultados de las propiedades ópticas, estructurales y morfológicas de las NPs de Bi y Bi_2O_3 , estudiadas mediante espectroscopía Raman, UV-Vis y microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés).

Capítulo I. Marco teórico

1.1. Sistema láser y sus características

La palabra láser es un acrónimo del Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation (y por su traducción al español: Luz Amplificada por Emisión Estimulada de Radiación), término utilizado por primera vez en 1957 por R. Gordon Gould [7, 8]. El Láser es un oscilador óptico, que amplifica una señal de radiación electromagnética por medio de un sistema conocido como resonador, generando en cierto momento, un haz de fotones característicos y a la vez altamente energéticos.

El láser tiene propiedades muy particulares, bien diferenciadas de otros tipos de fuentes de radiación electromagnética, por tener una longitud de onda pura o por ser de alta pureza espectral. Por lo tanto, estos tienden (no son) a ser monocromáticos, ya que, solo se emite una sola longitud de onda. Otra propiedad que solo ocurre durante la emisión láser es el comportamiento de los fotones componentes del haz, estos siempre mantienen una relación constante entre sus fases durante la emisión, entonces se dice que el sistema de luz es coherente.

Los sistemas electromagnéticos generadores de luz coherente son prácticamente osciladores ópticos, que están compuestos de una cavidad resonante, operado a frecuencias ópticas. Cuyo funcionamiento es almacenar energía suministrada por un medio activo (MA) que puede ser de estado líquido, gas o sólido. Para que se genere emisión de luz coherente, el MA debe ser estimulado mediante un sistema de bombeo (SB), es decir, a través de electrones o cuantos de luz (se pueden emplear lámparas convencionales, otro láser o descargas eléctricas). La energía que se genera dentro de la cavidad de resonancia oscila entre dos espejos que se encuentran paralelos y separados uno del otro. El primer espejo es totalmente reflejante (99.9 por ciento) y el segundo parcialmente (95-97 por ciento), estos reflejan la radiación óptica dentro del resonador, aumentando la intensidad de la energía de los fotones, hasta que esta es suficiente para atravesar el espejo parcialmente reflejante, saliendo en forma de un haz de luz altamente energético. En la figura 1.1 se muestra un esquema que representa este fenómeno.

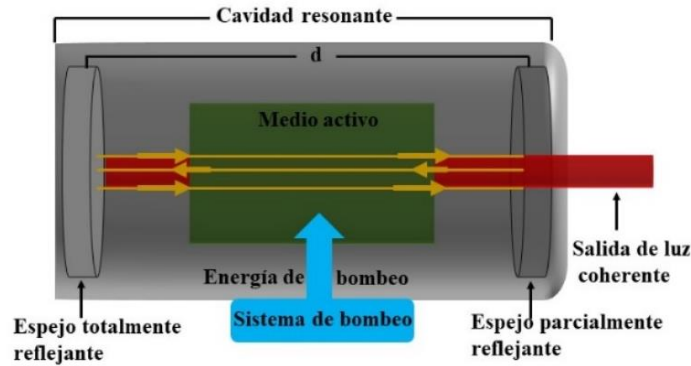


Figura 1.1. Esquema de un sistema láser que consiste en un amplificador óptico (que emplea un medio activo) colocado dentro de un resonador óptico. La emisión de luz se da a través de un espejo parcialmente transmisor.

1.1.1. Mecanismo de generación de luz coherente

El mecanismo funcional de un sistema láser se basa en el fenómeno de la emisión estimulada, es decir, los electrones de un átomo tienden a permanecer en un estado de energía estable, sin embargo, estos pueden sufrir alteraciones energéticas que modifiquen su estado de equilibrio, por ende, dichos electrones producirán una transición entre dos estados energéticos. Como resultado se generará una emisión o absorción de energía. La frecuencia del fotón absorbido o emitido está dada por:

$$\nu = \Delta E / h \quad (1)$$

donde ΔE es la diferencia de energía entre los niveles energéticos implicados y h es la constante de Planck cuyo valor y unidades son: $6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$

Para la generación de tipo de radiación se consideran cuatro procesos básicos: bombeo, absorción, emisión espontánea y emisión estimulada. Suponiendo que tenemos un electrón que pueda estar en dos niveles energéticos uno estable (E_1) y otro excitado (E_2).

Bombeo. Este proceso se lleva a cabo mediante la inducción de fotones por medio de una lámpara o por inducción de flujo de electrones. El sistema de bombeo puede ser electrónico u óptico, utilizando una fuente de luz no coherente, pulsada o continua.

Absorción. Si algún electrón de un átomo de los que están presentes en el MA se encuentra en su estado base y absorbe un fotón con energía $h\nu = E$, entonces dicho electrón pasa de E_1 a un nivel energético superior E_2 y su energía es $h\nu + E_1 = E_2$ (Figura 1.2-a).

Emisión espontánea. En este caso en el que el átomo está en estado excitado de la forma E_2 , eventualmente perderá energía para regresar a su estado E_1 , dicha energía se libera en forma de fotón con una polarización y dirección aleatoria como se muestra en la figura 1.2-b.

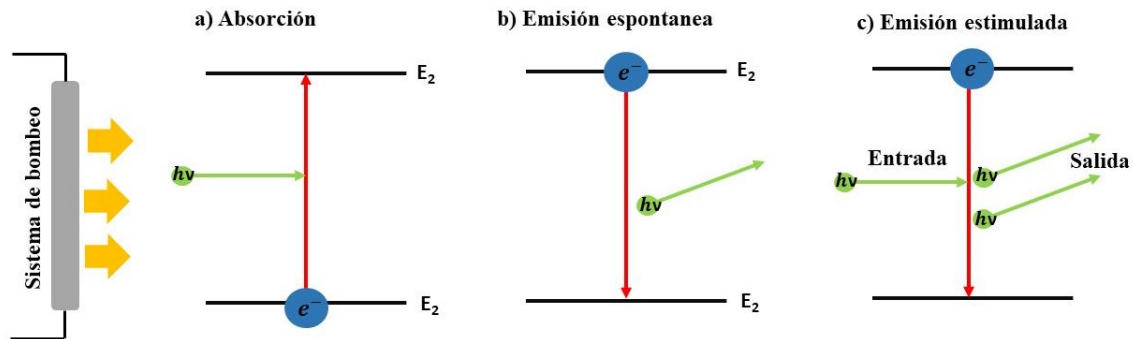


Figura 1.2. Mecanismo para la generación de un haz láser representado mediante niveles de energía que figuran los procesos de a) Absorción, b) emisión espontánea y c) emisión estimulada.

Emisión estimulada. Es el mecanismo fundamental para la generación de la radiación láser. Igual que en el caso anterior, cuando un electrón se encuentra en estado excitado E_2 y es impactado con un fotón, el átomo se desestabiliza emitiendo energía inmediatamente, coexistiendo en ese instante dos fotones. Ambos fotones emitidos por el átomo excitado portan la misma polarización, fase, energía y dirección de propagación que el fotón externo generado en el sistema de bombeo (figura 1.2c).

1.1.2. Láseres de estado sólido y sistema Nd: YAG pulsado

El presente trabajo se limita solo al uso de sistemas láser de estado sólido, debido a que, entre estos se encuentra el empleado para realizar el experimento que se describe en el capítulo III.

Los láseres de estado sólido ofrecen múltiples cualidades, tales como mayor fiabilidad, robustez, eficiencia y gran diversidad de longitudes de onda (abarcando casi todo el espectro óptico). Siendo estos completamente indispensables para diversas aplicaciones. A este tipo de sistemas ópticos lo que los diferencia de uno a otro es el medio activo (MA) y el aporte energético del sistema de bombeo (SB).

El MA, debe ser esencialmente un material cristalino o de vidrio, cuya red atómica debe estar dopada con iones capaces de suministrar los estados de energía necesarios [9]. Como los átomos del MA poseen un arreglo periódico y bien definido, los niveles de energía son líneas discretas y por lo tanto

la emisión tiene un alto nivel de monocromaticidad (no llegan a ser monocromáticos). La emisión de los láseres de estado sólido es de forma continua o pulsada, alcanzando niveles de energía muy altos.

Existe un láser de estado sólido, que en los recientes años ha ganado cierto interés por tener aplicaciones médicas, industriales y en ciencia básica [10, 11]. Este es un láser donde el MA está compuesto de un granate de aluminio e itrio, cuya red cristalina esta dopada con iones de neodimio (Nd^{+3}) y por su acrónimo Nd: YAG del inglés (Neodymium: Yttrium Aluminum Garnet); este puede operar a frecuencias desde 1 hasta 50 kHz. Por el tipo de material que está elaborado el MA. Su emisión está comprendida principalmente en 1064 nm y con cristales dobladores de frecuencia se pueden obtener longitudes de onda en 532 y 266 nm. El ancho temporal de emisión puede ser de nanosegundos o picosegundos [12]. Estos sistemas ópticos pueden ser bombeados por lámparas de tipo flash o mediante otros láseres.

El modo de operación pulsada de un Nd: YAG se debe a un dispositivo obturador o conmutador Q (Q-Switching, por su acrónimo en inglés). Este método permite obtener una emisión de pulsos con una potencia mucho más alta para una energía de bombeo dada. Además, la duración de pulso es muy corta. Este dispositivo (obturador óptico) se coloca dentro de la cavidad láser impidiendo la retroalimentación de energía que ocurre a través del espejo, es decir bloquea el haz láser. De esta manera se logra incrementar la capacidad de la cavidad para almacenar energía, con respecto a su valor normal. El factor (de calidad) Q se define como la relación de la energía almacenada en la cavidad en contra de la pérdida de energía por ciclo (pérdida de potencia) [13]. Conforme mayor sea Q (factor de calidad) menor serán las pérdidas. Cuando se restaura una cavidad alta Q, la energía almacenada se libera repentinamente en la forma de un pulso de luz muy corto. Debido a la alta ganancia creada por la energía almacenada en el material activo, el exceso de excitación se descarga en un tiempo extremadamente corto.

Este tipo de láseres tiene aplicaciones en distintas formas de procesamiento de materiales como perforación, soldadura por puntos y marcaje de superficies [8].

1.1. Obtención de Nanopartículas

1.1.1. Nanopartículas

Las nanopartículas poseen propiedades distintas a las que se presentan cuando el material está en su forma másica (cuando este tiene un número incontable de átomos, de manera que se pueden observar análogamente como un apelmazamiento de estos). Entre más pequeño sea el tamaño de la partícula

sus propiedades ópticas, eléctricas y morfológicas se ven afectadas. Los sistemas nanométricos están definidos en el rango de 1 nm a 100 nm [14], siendo 1 nm igual a 1×10^{-9} m. Las nanopartículas pueden ser sintetizadas a partir de casi cualquier material, ya sea de un precursor orgánico o inorgánico, por ejemplo: grafito, metales u óxidos [15]. Las nanopartículas tienen un alto interés tecnológico por el potencial en aplicaciones que poseen en el área de ciencia e ingeniería de materiales. De esta manera, se utilizan nanopartículas en el área de semiconductores, sensores de gas, medicina, electrónica, anticorrosivos, nanociencia, entre muchas otras áreas [15].

1.1.2. Métodos de síntesis

En la actualidad existen diversos procesos mediante los cuales es posible obtener materiales del orden de nanómetros. Estos se clasifican como <<de arriba hacia abajo>> y <<de abajo hacia arriba>> del inglés, *top-down* y *bottom-up*), y sus principales características se describen a continuación (Véase figura 1.3).

Top-down. Consiste en distintos métodos que se enfocan principalmente a reducir materiales másicos o macroscópicos a tamaños nanométricos [16]. Sin pasar por atomización de la materia. Estas técnicas hacen referencia a tener, en un inicio, un material grande para llegar a uno pequeño. Esta ruta no es demasiado satisfactoria para preparación de nanopartículas homogéneas en forma y dimensión; a la par con el hecho de que partículas menores a 10 nm son muy difíciles de obtener [17].

Bottom-up. Este conjunto de métodos hace referencia inversa del antes expuesto. Consiste en la fabricación de nanopartículas a través de la condensación atómica o entidades moleculares en una fase gaseosa o solución. Después, cual sea el proceso de la aglomeración atómica, viene un fenómeno que se conoce como nucleación, el cual consiste en el crecimiento lento del material, alimentado por precursores atómicos. Estos procedimientos son mucho más satisfactorios para generar nanopartículas uniformes, frecuentemente de distintos tamaños, formas y estructuras [17].

Existen tres amplias áreas de métodos sintéticos principales para obtener materiales nanoestructurados: métodos físicos (ablación láser, pulverización catódica, etc), químicos (síntesis hidrotermal, sol-gel, entre otras) y biológicos (bioreducción). Para el fin de este trabajo solo se hablará de los métodos físicos ya que dentro de estos se encuentra la técnica con la que se realizaron los experimentos cuyos resultados se expondrán en capítulo IV.

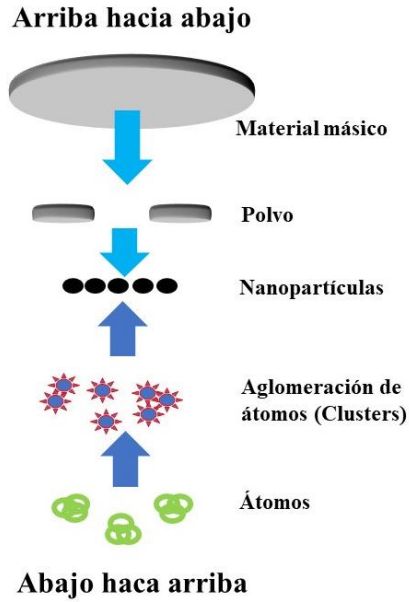


Figura 1.3. Métodos de arriba hacia abajo y de abajo hacia arriba (top-down y bottom up) para obtener materiales nanoestructurados.

Métodos físicos. Se caracterizan por ser procesos en los materiales que no tienen una transformación química, normalmente se comienza con el material del cual se quieren obtener las nanopartículas. Ejemplos de estos se enlistan a continuación:

- Reducción de sales estimulada por electrones.
- Método de dispersión.
- Devaste iónico.
- Aleado mecánico.
- Ablación laser pulsada (PLA, por sus siglas en inglés,).

1.2. Ablación láser pulsada (PLA)

Esta técnica se caracteriza por hacer incidir un láser de alta potencia de forma pulsada sobre la superficie de un blanco sólido. Si la energía del pulso láser es adecuada, entonces es lo suficientemente capaz de generar una fotoexcitación electrónica y/o vibracional, la cual da como resultado un calentamiento local en el blanco. Esto genera un plasma que este compuesto de átomos, iones y moléculas (ver figura 1.4). Dicho plasma (mejor conocido como pluma de plasma) se propaga

principalmente en dirección perpendicular a la superficie del blanco, formando monocapas de material (películas delgadas) [18]. El esquema siguiente es una adaptación del artículo [19], que ejemplifica el proceso descrito.

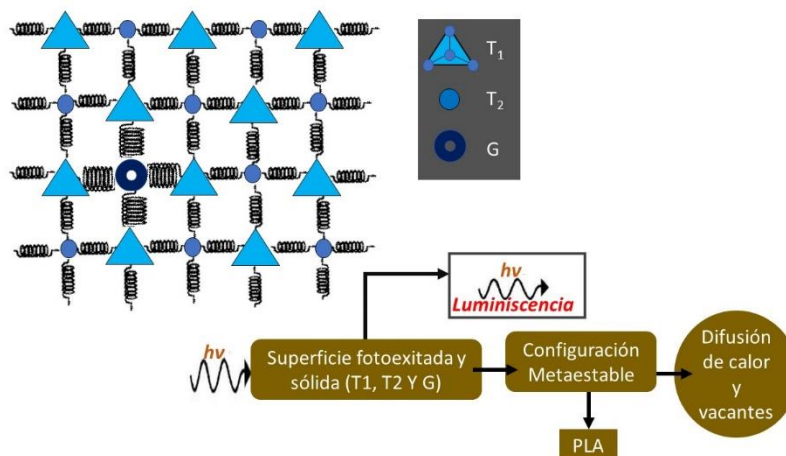


Figura 1.4. Esquema del proceso desde la fotoexcitación hasta la ablación inducida por láser. La luz láser puede excitar los sitios moleculares intrínsecos (T_1), atómicos (T_2) o los sitios con defectos (G) mediante el acoplamiento a sus respectivos modos electrónicos o vibracionales; La energía se disipa en forma de calor a la red mediante el acoplamiento de red electrónica (electrón-fonón).

Una gran ventaja de la técnica PLA es que los parámetros del pulso láser se pueden manejar independientemente, como lo es: longitud de onda (λ), densidad de energía (fluencia J/cm^2), duración del pulso (τ) y frecuencia (Hz). Una de las características más interesantes de la técnica PLA es que es un método mucho más rápido y limpio (exento de residuos tóxicos) para la fabricación de nanopartículas, en comparación con los procesos químicos [18].

Esta técnica tiene un gran potencial en aplicaciones en el procesamiento de materiales, tales como la formación de películas delgadas [20], limpieza de superficies [21] o la creación de películas delgadas de una gran variedad de materiales como óxidos metálicos, entre otros [22].

Una variante de esta técnica es sumergir el blanco sólido en un medio líquido de manera que el plasma generado se condense en forma de nanopartículas. Esta técnica se describe con detalle en el apartado siguiente.

1.2.1. Ablación láser de sólidos en líquidos

La ablación láser de sólidos en líquidos (LASL, por sus siglas en inglés)), promovida por Fojtik y Henglein en 1993 (empleando un láser de rubí con emisión en 694 nm) [23], puede ser un método utilizado para producir una suspensión coloidal limpia, estable y relativamente homogénea de nanopartículas en un medio líquido [24]. Este proceso se ha llevado a cabo para metales [25], semiconductores [26], materiales orgánicos [27], entre otros.[28].

Esta técnica consiste en irradiar un blanco másico, sumergido en un medio líquido, mediante un sistema láser altamente energético con emisión pulsada. El material inmerso absorbe la mayor parte del haz láser generando una fotoionización en la superficie, entonces un plasma en forma de pluma que contiene material ablacionado se propaga dentro del líquido, generándose a la vez la emisión de una onda de choque. Durante la expansión, la pluma de plasma se enfría, transfiriendo calor al medio líquido circundante. En consecuencia, se forma una burbuja de cavitación, la cual se expande en el líquido, pero como la presión ejercida sobre la burbuja, por parte del líquido, es mucho mayor que la de la burbuja sobre este, la burbuja colapsa en un tiempo del orden de cientos de microsegundos, generando una segunda onda de choque [29] (ver figura 1.5).

Todo este proceso se lleva a cabo en una interfase *líquido-sólido* y es relevante mencionar que, para este proceso, se requiere de un líquido transparente a la longitud de onda emitida por el láser. Lo anterior debe considerarse si se desea evitar una posible absorción de energía por parte del líquido, evitando de ese modo, que se genere un obstáculo para el impacto del haz láser sobre el blanco y disminuya la eficiencia del proceso de ablación.

Para llevar a cabo el proceso de LASL se requiere de algunos parámetros. Para el láser ya han sido mencionados en el apartado anterior. Con respecto al líquido, algunos aspectos importantes son: volumen, temperatura, densidad y composición.

Una de las cantidades más importante que se debe considerar, es la intensidad del haz láser incidente que está dado por la siguiente expresión:

$$I = \frac{E_p}{A \cdot \tau_p} \quad (2)$$

Donde E_p es la energía contenida en el haz del láser, A es el área del haz láser sobre el blanco (objetivo) y τ_p es la duración de pulso [30].

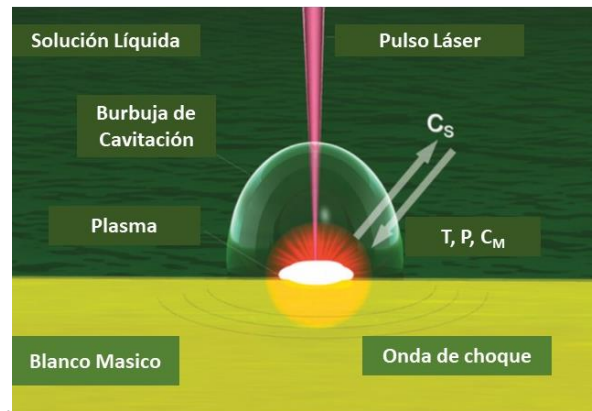


Figura 1.5. Esquema del proceso general de la LASL, obtenido y adaptado del artículo

[31]. Las flechas blancas indican que, al aumentar la distancia desde el punto donde incide el láser, la temperatura (T), la presión (P) y la concentración del material ablacionado (C_M) disminuyen^{??}, mientras que la concentración de las especies de solución (C_S) aumenta.

Existen cuatro parámetros principales, cuyo aspecto temporal y espacial determinarán, en primera instancia, la fase y la estructura de las nanopartículas obtenidas, a saber, temperatura (T), presión (P), concentración del material ablacionado (C_m), y la concentración de las especies en solución (C_s). A continuación, se explicará brevemente la evolución temporal de dichos parámetros durante la ablación láser (cuando el pulso es absorbido por el blanco). Se considera tiempo cero ($t=0$) cuando el pulso impacta el blanco [31].

- i. **Propagación del pulso láser en la solución líquida ($t < 0$).** Instantáneamente cuando el haz del láser toca la superficie del líquido, este recorrerá una capa de líquido antes de llegar al blanco. Es importante que la energía del pulso se deposite completamente en el blanco y no en el líquido, lo que asegura que se pueda llevar cabo el proceso de ablación [32].
- ii. **Absorción del pulso ($0 < t < \tau$).** Dada la alta densidad fotónica, los procesos de absorción lineal y no lineal ocurren cuando el pulso incide en el blanco [32].
Cuando la energía del pulso láser es suficiente y necesaria para la LASL, pulsos de unos cuantos picosegundos, dan lugar principalmente a procesos instantáneos de absorción multifotónica y a ionización fotoinducida localizada. Dado que la absorción óptica ocurre inmediatamente después de la interacción láser-materia, la fotoionización tiene una duración igual a la duración del pulso [32].
- iii. **Desprendimiento del material ablacionado ($10^{-12} \text{ s} < t < 10^{-10} \text{ s}$).**

Cuando ha transcurrido un tiempo de 10^{-12} s , la absorción multifotónica y la fotoionización directa ya se han llevado a cabo en el proceso, entonces la separación de la carga local

inducida y las colisiones entre iones y electrones da inicio, resultando de ello el desprendimiento de material del blanco. Esto ocurre en la escala de tiempo de unos picosegundos.

Simultáneamente al proceso de ablación, la presión de retroceso del material ablacionado da lugar a una onda de choque que se propaga dentro del blanco, y una segunda onda de choque se contra propaga en el líquido a velocidad supersónica, del orden de 10^3 ms^{-1} . Una onda de choque es una onda de presión viajando en un medio, e implica una discontinuidad abrupta en densidad y temperatura a lo largo de su frente de onda. La propagación de la onda de choque genera un calentamiento tanto en el líquido como en el blanco, y puede favorecer en el desprendimiento de material del cráter.

El material ablacionado, contiene especies altamente ionizadas debido a la alta temperatura y fotoionización directa, por lo que se considera como una pluma de plasma fuera del equilibrio. La pluma de plasma emite luz con un espectro de emisión continuo conformado por una línea base y líneas de emisión discretas. La línea base se debe a la radiación Bremsstrahlung y a la combinación radiactiva, mientras que las líneas discretas son debidas a la relajación de átomos excitados y especies moleculares. La temperatura del plasma, su presión y densidad son del orden de 10^3 K , $10^{10} - 10^9 \text{ Pa}$ y $10^{22-23} \text{ átomos/cm}^3$ [32].

- iv. **Expansión y apagado de la pluma de plasma ($10^{-10} \text{ s} < t < 10^{-7} \text{ s}$).** En un intervalo de tiempo de $10^{-10} - 10^{-7} \text{ s}$, se observa que el solvente confina fuertemente la pluma de plasma en el cráter de ablación. Este tipo de confinamiento reduce la velocidad de enfriamiento en la interfase entre el material ablacionado y el blanco, debido a que el material ablacionado puede transferir energía térmica al mismo blanco.

Las nanopartículas que se han obtenido por la técnica LASL son en su mayoría policristalinas, lo cual significa que ocurre coalescencia. Asimismo, las nanopartículas obtenidas generalmente son de geometría esférica [32].

- v. **Expansión y colapso de la burbuja de cavitación ($10^{-6} \text{ s} < t < 10^{-4} \text{ s}$).** La pluma de plasma típicamente desaparece en un intervalo de tiempo de $10^{-8} - 10^{-7} \text{ s}$. La energía liberada por la pluma de plasma al medio líquido circundante induce el crecimiento de una burbuja de cavitación en un tiempo del orden de $10^{-7} - 10^{-6} \text{ s}$, la cual se expande hasta un tiempo del orden de 10^{-4} s . La burbuja viaja con velocidad supersónica ($< 10^3 \text{ ms}^{-1}$) dentro del líquido, hasta alcanzar un diámetro de algunos milímetros, todo esto bajo condiciones ordinarias de la técnica LASL. Durante la expansión, la temperatura de la burbuja decrece y su presión interna disminuye a un valor que es menor al de la presión del líquido circundante. En este

momento la burbuja se colapsa, emitiendo una onda de choque. Este es el último proceso físico relacionado a la ablación láser de sólidos en líquidos.

El modelo de Rayleigh-Plesset describe la dinámica de la burbuja de cavitación por medio de la siguiente expresión:

$$\frac{P_B(t)-P(t)}{\rho_L} = R(t) \frac{d^2 R(t)}{dt^2} + \frac{2}{3} \left[\frac{dR(t)}{dt} \right]^2 + \frac{4\nu}{r(t)} + \frac{2S}{\rho_L R(t)} \quad (3)$$

Donde: $R(t)$ es el radio de la burbuja suponiendo que tiene simetría esférica, en función del tiempo, t , después de impactar el pulso láser al blanco; $P_B(t)$ y $P(t)$ es la presión dentro y fuera de la burbuja; S corresponde a la tensión superficial de la burbuja; la viscosidad está dada por ν y finalmente la densidad del medio líquido por ρ_L [33].

Rayleigh- Plesset considera que una burbuja de cavitación es una esfera de radio R (creciente) en función del tiempo, rodeada con un ambiente líquido infinito cuya temperatura y presión lejos de la burbuja es T_∞ y p_∞ , ambas dependientes del tiempo (t). La T_∞ se considera una constante simple ya que el sistema disminuye su temperatura de forma *a priori*, y no se considera que exista un calentamiento uniforme en el líquido debido a la radiación emitida por el láser y la energía absorbida por el blanco. Sin embargo, la presión dependiente del tiempo $p_\infty(t)$ puede ser un factor conocido y quizás controlable, además es la que regula el crecimiento y el colapso de la burbuja.

- vi. **Crecimiento lento y aglomeración de las nanopartículas ($t > 10^{-4}$ s).** Después de que se genera la onda de choque debido al colapso de la burbuja de cavitación, el sistema alcanza condiciones de equilibrio o estabilidad, tanto físicas, como químicas. En esta etapa las nanopartículas pueden sufrir pequeñas modificaciones debido a la condensación de átomos y aglomerados moleculares que aún sobreviven en la solución producto de la ablación. Si las nanopartículas no son estables, inicia un proceso de aglomeración, produciéndose la precipitación de los aglomerados en un tiempo del orden de minutos, esto para partículas nanométricas-micrométricas. Dependiendo del material de las nanopartículas, puede generarse un proceso de oxidación de su superficie O_2 en ciertos casos, terminar finalmente en el proceso de oxidación [32].

1.3. Breve reseña sobre el Bismuto

El bismuto (Bi) es un metal perteneciente al grupo 15 de la tabla periódica, siendo el metal más pesado y estable que existe. Tiene un color gris opaco (tendiendo al gris-blanco con un tinte rojizo). Se considera que es un semimetal ya que es muy frágil (es decir, muy quebradizo). Este elemento con número atómico 83 es de los más antiguos que se conocen, ya que se dio a conocer en tiempos muy

tempranos, pero durante un tiempo no se reconocía como un mineral independiente, debido a que era confundido con plomo, estaño o antimonio. Más tarde, en el siglo XV un monje alemán escribió que, a dicho metal se le conoce como *wismut*, un término que pudo derivarse de una frase alemana que significa *masa blanca* [34]. No fue hasta el siglo XVIII en el que Claude-Francois Geoffroy, demostró que el bismuto es un metal independiente y es diferente a otros metales como el plomo o estaño [35].

El bismuto es de los metales más diamagnéticos que existen, es decir, repele los campos magnéticos fuertes, y como consecuencia, al ser sometido a uno de estos, aumenta su resistencia mecánica de una forma mayor que todos los demás elementos (a este fenómeno se le conoce como efecto Hall). También, después del mercurio, tiene la característica de ser el peor conductor térmico entre todos los metales [36]. Su conductividad eléctrica es muy débil, pero esta aumenta cuando el bismuto se encuentra en su estado líquido. El estado natural más común en el que se encuentra es la bismutita, que está compuesta de tres carbonatos y dos átomos de bismuto ligada a dos oxígenos: $(\text{BiO})_2 \text{CO}_3$. Para conseguir el Bi en su forma comercial, es obtenido principalmente a partir de la fundición y refinación de minerales de plomo, estaño y cobre. Cuando este mismo se solidifica, se expande y se cristaliza en forma romboédrica. En la tabla I se presentan sus propiedades físicas [36].

Tabla I. Propiedades físicas del bismuto.

| | |
|---|---|
| Número atómico | 83 |
| Masa atómica | 208.9804 |
| Periodo | 6 |
| Punto de fusión | 271 °C |
| Punto de ebullición | 1560 °C |
| Entalpia de fusión (ΔH°) | 10.48 KJ · mol ⁻¹ |
| Entalpia de vaporización (ΔH°) | 179.1 KJ · mol ⁻¹ |
| Densidad | 9.747 gm·cm ⁻³ |
| Entropía (S°) a 298.15 K | 56.74 J · K ⁻¹ · mol ⁻¹ |
| Capacidad calorífica (C_p) | 25.22 J·K ⁻¹ · mol ⁻¹ |
| Resistividad eléctrica | 106.8×10 ⁻⁸ Ω · m (273 K) |
| Conductividad térmica | 7.87 W · m ⁻¹ · K ⁻¹ |
| Susceptibilidad magnética mísica | -1.684 × 10 ⁻⁸ Kg ⁻¹ · m ³ |
| Electronegatividad | 2.02 (Pauling) 1.67 (Allred) |
| Radios: | |
| Iónico Bi ³⁺ | 0.74 Å |
| Iónico Bi ⁵⁺ | 0.96 Å |

| | |
|---------------|--------|
| Atómico | 1.55 Å |
| Van der Walls | 2.40 Å |

1.3.1. Aplicaciones

En décadas recientes, el bismuto ha adquirido interés por su gran número de aplicaciones en diferentes áreas, tales como: la industria química-farmacéutica, metalúrgica, electrónica y más recientemente el sector de alta energía (área nuclear) [37, 38, 39].

La principal aplicación del bismuto está en la fabricación de aleaciones fusibles (con un 46% de ocupación de todo el bismuto másico), es decir, en aleaciones de bajo punto de fusión (aleaciones que funden por debajo de los 300° C o incluso por debajo de los 150° C), por ejemplo, la aleación de madera (Wood Alloy) que está compuesta por bismuto, estaño, plomo y cadmio, derritiéndose en los 70° C. La industria metalúrgica ocupa el 29% de todo el bismuto másico, y lo aplica como aditivo principalmente en aleaciones basadas en aluminio (Al) y hierro (Fe) mejorando sus propiedades plásticas, maquinabilidad y ductilidad. Finalmente, el 24% restante de este mineral, lo ocupa la industria química-farmacéutica [38].

Actualmente, se ha estudiado al bismuto con una visión y objetivos distintos, a diferencia de su uso en estado másico. Se empezó a tratar en una escala dimensional mucho más pequeña y se han obtenido resultados muy interesantes. Algunas otras aplicaciones del bismuto se encuentran en lo que se conoce como óxidos de bismuto (bismuto enlazado con oxígeno).

1.4. Óxido de Bismuto

El óxido de bismuto (Bi_2O_3) o sesquióxidos de bismuto, presenta polimorfismo, formándose en cuatro estructuras cristalinas principales (conocidas también como fases cristalográficas), dos de ellas estables; fase *monoclínica* $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (estable a bajas temperaturas) y fase *cúbica centrada en la cara* $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (estable solo a altas temperaturas), y dos metaestables; fase *tetragonal* $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y la fase *cúbica centrada en el cuerpo* $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Las fases cristalinas metaestables son transformadas a fase α - fácilmente cuando su ambiente se encuentra en condiciones de baja temperatura. Y se transforman a fase δ - cuando son sometidas a altas temperaturas [40].

1.4.1. Propiedades de los polimorfos del óxido de bismuto

Fases estables

- **α -fase (monoclínica).** Esta es la estructura cristalina del Bi_2O_3 estable a temperatura ambiente. Tiene planos de reflexión en hko , hkl , okl y lkl . Sus parámetros de red son: $a=5.8486 \text{ \AA}$, $b=8.1661 \text{ \AA}$, $c=7.5097 \text{ \AA}$ y $\beta=113^\circ$ [41]. Elevando la temperatura de esta fase, a 730°C se transforma a $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y esta es estable hasta su punto de fusión en 824°C . Durante el enfriamiento, una de las dos formas metaestables es obtenida, fase- β en 650°C o fase- γ en 629°C [42].
- **δ -fase (cúbica centrada en las caras).** Esta es la forma cristalina del Bi_2O_3 , estable solo a altas temperaturas, que van de 730°C a 825°C (su transición va de $\alpha - \delta$), puede ser estable a temperatura ambiente dopando la red con lantánidos [43], y así mismo se frena la transición de fases ($\delta-\alpha$). Una de las características y propiedades principales de esta forma cristalina, es su alta deficiencia en oxígeno, con las vacantes de oxígeno distribuidas al azar. En consecuencia, presenta una conductividad iónica superior entre los demás óxidos de bismuto [44]. Como este óxido tiene una red cúbica centrada en las caras (fcc) corresponde con una estructura tipo fluorita y su parámetro de red es $a=5.525 \text{ \AA}$.

Fases metaestables

- **β -fase (tetragonal).** Esta forma del óxido de bismuto puede obtenerse enfriando la δ -fase, cuando este alcance una temperatura de 650°C se cristalizará en β . Harwig y Gerards [45] utilizaron difracción de rayos-X ultra fríos para demostrar que la fase β corresponde a un arreglo cristalográfico tetragonal con parámetros de red $a= 7.738 \text{ \AA}$ y $c=5.731 \text{ \AA}$ a 643°C .
- **γ -fase (cúbica centrada en el cuerpo).** Este polimorfo del óxido de bismuto guarda relación con la fase β , ya que su transición va de disminuir la temperatura de la fase- δ (730°C) a 629°C para que se cristalice en fase γ , esta puede persistir a temperatura ambiente. Su parámetro de red, ya que tiene una estructura cubica centrada en el cuerpo (bcc) es $a=10.268 \text{ \AA}$ (1) [40].

En la siguiente tabla (Ver tabla III) se expone un resumen de los cuatro principales sesquióxidos de bismuto, propiedades y su temperatura de transición entre fases.

Tabla III. Propiedades de los polimorfos de Bi_2O_3

| Fase Bi_2O_3 | Estabilidad | Temperatura $^\circ\text{C}$ | Red cristalina | Transiciones y temperaturas ($^\circ\text{C}$) según Harwig [44] | |
|------------------------------|-------------|------------------------------|----------------|--|-----|
| α | Estable | Temperatura ambiente | Monoclínica | $\alpha \rightarrow \delta$ | 729 |
| | | | | $\delta \rightarrow \alpha$ | 824 |
| δ | Estable | 730 - 825 | fcc | $\delta \rightarrow \beta$ | 650 |
| | | | | $\beta \rightarrow \delta$ | 662 |

| | | | | | |
|----------|-------------|-----|------------|-----------------------------|---------|
| β | Metaestable | 650 | tetragonal | $\beta \rightarrow \alpha$ | 652-534 |
| | | | | $\delta \rightarrow \gamma$ | 639 |
| γ | Metaestable | 629 | bcc | $\gamma \rightarrow \delta$ | 663 |
| | | | | $\gamma \rightarrow \alpha$ | 639-543 |

Referencias

- [1] R. A. Ismail and F. A. Fadhil, "Effect of electric field on the properties of bismuth oxide nanoparticles prepared by laser ablation in water," *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 25, pp. 1435-1440, 2014.
- [2] Y. Tian and J. Toudert, "Nanobismuth: Fabrication, Optical, and Plasmonic Properties—Emerging Applications," *Hindawi: Journal of nanotechnology*, vol. 2018, p. 23, 2018.
- [3] X. Ji-yong, T. Mo-tag, C. Cui, J. Sheng-ming and C. Yong-ming, "Preparation of α -Bi₂O₃ from bismuth powders through low-temperature oxidation," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 22, p. 2289–2294, 2012.
- [4] F. M. Ascencio Aguirre and R. Herrera Becerra, "New synthesis of bismuth oxide nanoparticles Bi₂O₃ assisted by tannic acid," *Appl. Phys. A*, 2015.
- [5] M. Mallahi, A. Shokuhfar, M. R. Vaezi, A. Esmailirad and V. Mazinani, "Synthesis and characterization of Bismuth oxide nanoparticles via sol-gel method," *American Journal of Engineering Research*, vol. 3, no. 4, pp. 162-165, 2014.
- [6] L. Madler and E. P. Sotiris, "Bismuth Oxide Nanoparticles by Flame Spray Pyrolysis," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 85, no. 7, p. 1713–1718, 2012.
- [7] J. Hecht, «A short history of laser development,» *APPLIED OPTICS*, vol. 49, n° 25, pp. 99-122, 2010.
- [8] W. T. Silfvast, *Laser Fundamentals*, United Kingdom: Cambridge, 2004.
- [9] E. Hecht, *Óptica*, Madrid : Pearson Educación, 2017.
- [10] H. E. G. a. C. L. R. Joel M. White, «Use of the Pulsed Nd:YAG Laser for Intraoral Soft Tissue Surgery,» *Lasers in Surgery and Medicine*, vol. 11, pp. 465-461, 1991.
- [11] J. C. M. a. D. H. L. Marc L. Simpson, «Laser technology at the Oak Ridge National Laboratory,» *ICALEO*, n° 540, 1994.
- [12] D. P. a. L. J. Lewis, «Thermodynamic evolution of materials,» *Appl. Phys. A*, n° 79, p. 987–990, 2004.
- [13] W. Koechner, «Q-Switching,» de *Solid-State Laser Engineerin*, New York, Springer, 2006, p. 488.
- [14] P. D. a. S. King, «Encyclopædia Britannica,» Encyclopædia Britannica, inc., 25 Octubre 2018. [En línea]. Available: <https://www.britannica.com/science/nanoparticle>. [Último acceso: 08 Febrero 2019].

- [15] K. S. a. I. K. Ibrahim Khan, «Nanoparticles: Properties, applications and toxicities,» *Arabian Journal of Chemistry*, 2017.
- [16] D. V. a. Prof.S.V.Munde, «FABRICATION OF NANOMATERIALS BY TOP-DOWN AND BOTTOM-UP APPROACHES – AN OVERVIEW,» *Issue*, vol. 1, n° 2, pp. 89-93, 2014.
- [17] R. A. M. L. O. F. O. M. V. S. M. J. T. R. V. V. G. Gustavo López Téllez, «Nanoestructuras Metalicas,» de *Nanoestructuras Metalicas*, Toluca, Estado de México, Reverté, 2013.
- [18] R. Eason, PULSED LASER DEPOSITION OF THIN FILMS, New Jersey: John Wiley, 2007.
- [19] J. Richard F. Haglund, «MECHANISMS OF LASER-INDUCED DESORPTION AND ABLATION,» *EXPERIMENTAL METHODS IN THE PHYSICAL SCIENCES*, vol. 30, pp. 15-138, 1998.
- [20] D. B. G. A. A. P. D. P. N. C. M. R. Douglas H. Loundes, «Synthesis of Novel Thin- Film Materials by Pulsed Laser Deposition,» *Science*, vol. 273, 1996.
- [21] M. T. S. K. T. S. a. Y. A. Y. F. Lu, «Surface cleaning of metals by pulsed-laser irradiation in air,» *Appl. Phys. A*, n° 59, pp. 281-288, 1994.
- [22] T. J. J. a. S. B. Palmer, «Oxide superconductor and magnetic metal thin film deposition by pulsed laser ablation: a review,» *J. Phys. D: Appl. Phys.*, n° 27, pp. 1581-1594., 1994.
- [23] M. G. a. A. H. A. Fojtik, «Fromation of Nanometer-Size silicon Particles in a Laser Indiced Plasma in SiH4,» *Ber. Bunsenges Phys. Chem*, vol. 97, n° 11, pp. 1493-1496, 1993.
- [24] Y. T. N. K. a. M. T. Takeshi Tsuji, «Microsecond-resolved imaging of laser ablation at solid–liquid interface: investigation of formation process of nano-size metal colloids,» *Applied Surface Science*, vol. 229, p. 365–371, 2004.
- [25] M. G. a. D. D. Nasim Mirghassemzadeh, «Dependence of Laser Ablation Produced Gold Nanoparticles Characteristics on the Fluence of Laser Pulse,» *Soft Nanoscience Letters*, n° 3, pp. 101-106, 2013.
- [26] A. V. Simankin, V. V. Voronov and G. A. Shafeev, “Nanoparticle Formation During Laser Ablation of Solids in Liquids,” *Physics of Wave Phenomena*, vol. 15, no. 4, pp. 218-240, 2007.
- [27] S. B. a. a. G. Compagnini, «Advanced nanoparticle generation and excitation by lasers in liquids,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, pp. 3022-3026, 2012.
- [28] A. M.-M. a. B. C. Stephan Barcikowsk, «Generation of nanoparticle colloids by picosecond and femtosecond laser,» *APPLIED PHYSICS LETTERS*, vol. 91, p. 083113, 2007.
- [29] M. D. A. S. R. G. O. D. P. P. W. G. C. M. G. C. a. S. B. A. De Giacomo, «Cavitation dynamics of laser ablation of bulk and wire-shaped metals in water during nanoparticles production,» *Phys.Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, pp. 3083-3092, 2013.

- [30] J. J. N. a. D. M. Bubb, «Mechanisms of Nanoparticle Generation by Laser Ablation in Liquids,» de *Encyclopedia of Nanotechnology*, Dordrecht, Springer, 2016, pp. 1954-1960.
- [31] V. A. a. M. Meneghetti, «What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution?,» *Phys.Chem. Chem. Phys*, vol. 15, nº 3027--3046, 2013.
- [32] S. h. L. G. M. B. D. A. S. C. y. E. V. S. Marco Antonio Camacho López, «Obtención de nanoestructuras metálicas mediante la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos,» de *TEMAS SELECTOS EN CIENCIA DE MATERIALES I*, Ciudad de México, Eón, 2015, pp. 269-275.
- [33] C. E. Brennen, «SPHERICAL BUBBLE DYNAMICS,» de *Cavitation and Bubble Dynamics*, New York, Oxford University Press, 1995, pp. 47-50.
- [34] R. T. Sanderson, «Encyclopædia Britannica,» Encyclopædia Britannica, inc., 10 Enero 2019. [En línea]. Available: <https://www.britannica.com/science/bismuth>. [Último acceso: 5 Febrero 2019].
- [35] Liza Rezende, Chronology of Science, Facts On File, 2006.
- [36] K. H. Whitmire, «Bismuth: Inorganic Chemistry,» de *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, 2013.
- [37] F. K. Ojebuoboh, «PACIFIC RIM INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED MATERIALS AND PROCESSING (PRICM 1),» de *Bismuth-Production, Properties, and Applications*, Hangzhou, China, 1992.
- [38] A. V. Naumov, «World Market of Bismuth: A Review,» *RUSSIAN JOURNAL OF NON-FERROUS METALS*, vol. 48, nº 1, pp. 10-16, 2007.
- [39] Y. B. E. Y. M. L. P. M. Y. O. D. P. Y. P. G. T. V. C. B. S. a. V. S. B.F. Gromov, «Use of lead-bismuth coolant in nuclear reactors and accelerator-driven systems,» *Nuclear Engineering and Design*, vol. 173, p. 207 217, 1999.
- [40] G. A. T. H. N. f. a. F. A. N. M. Sammes, «Bismuth Based Oxide Electrolytes-Structure and Ionic Conductivity,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, pp. 1801-1826, 1999.
- [41] G. Malmros, «The crystal structure of α - Bi_2O_3 ,» *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 24, pp. 384-396, 1970.
- [42] N. P. a. V. K. S.N. Narang, «Infrared and Raman spectral studies and normal modes of,» *Journal of Molecular Structure*, vol. 327, pp. 221-235, 1994.
- [43] S. B. a. A. Dutta, «Microstructural interpretation of vibrational properties and ionic transport mechanism in Dy stabilized δ - Bi_2O_3 ,» *Alloys and Compounds*, 2016.
- [44] H. A. H. A. A. G. GERARDS, «Electrical Properties of the α , β , γ , and δ Phases of Bismuth sesquioxide,» *JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY*, vol. 26, pp. 265-274, 1978.

- [45] H. A. H. A. A. G. GERARDS, «THE POLYMORPHISM OF BISMUTH SESQUIOXIDE,»
Thermochimica Acta, vol. 28, pp. 121-131, 1978.

Capítulo II. Métodos de Caracterización

2. Métodos de caracterización

Este capítulo trata sobre los diferentes métodos de caracterización que se utilizaron para el estudio estructural y óptico de las NPs de bismuto y su oxidación gradual con el tiempo. Dentro de estos métodos, se encuentra la espectroscopía Raman, herramienta fundamental para la visualización de modos vibracionales de las NPs de bismuto, espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) para medir la absorbancia de las NPs en suspensión coloidal, microscopía electrónica de barrido (SEM) para el análisis morfológico y espectrometría de rayos-X de energía dispersiva (EDS) para analizar la composición química del material.

2.1. Espectroscopia Raman

La espectroscopía Raman (nombrémosla RS) es una técnica fotónica no destructiva que se descubrió a partir del estudio de la interacción de la radiación con materia en función de la longitud de onda. Físicamente se fundamenta con el efecto Raman, apellidado de físico hindú que descubrió este fenómeno en 1930 [1]. Esta técnica sirve para obtener información química o estructural de diferentes materiales.

La dispersión Raman es una forma de espectroscopía molecular, donde un haz de fotones con tendencia monocromática (supongamos que es monocromático) es impactado sobre una red atómica o molecular y al interactuar con estos se generan una vibración, rotación y otros modos de bajas frecuencias, que van en función de la masa de la partícula y la dinámica de oscilación de los enlaces del material, generando dispersión de luz, en su mayoría de forma elástica (fenómeno conocido como dispersión de Rayleigh). También existe, en menor proporción, la dispersión inelástica, coexistiendo un cambio en la frecuencia del fotón emitido por el material, -dichos cambios son característicos de la naturaleza química y del estado físico de la muestra, por lo tanto son los datos que permiten identificar distintos compuestos y sus características moleculares [2]. Análogamente, se puede decir que este tipo de oscilaciones funcionan como una huella digital para la identificación de estructuras atómicas [3], simples o complejas.

Durante la dispersión inelástica suceden dos fenómenos fundamentales de la RS: cuando un fotón con frecuencia ν_0 y energía $h\nu_0$ impacta a una molécula y se genera un choque inelástico, pero el fotón emitido por el material es de menor frecuencia, quiere decir que este transmitió energía a la molécula y ahora ésta se encuentra en un nivel vibratorio y rotacional superior a la inicial, quedando el fotón saliente con una energía igual a $h\nu_0 - h\nu_m$ (ν_m , es la nueva frecuencia), a esto se le conoce como dispersión *Raman-Stokes*. Ahora, cuando la molécula se encuentra en un estado natural por

encima de su estado energético fundamental (o sea en un estado excitado) y un fotón la impacta, los modos vibracionales y rotatorios le cederán su energía al fotón, siendo emitido este con una frecuencia mayor que la entrante, $h\nu_0 + h\nu_m$, así la molécula queda en un estado de mínima energía, a este fenómeno se le conoce como efecto *Raman anti-Stokes*.

La dispersión de Rayleigh no genera ningún tipo de señal Raman ya que la frecuencia que posee el fotón que impacta el material es la misma a la del fotón emitido después de dispersarse, es decir $h\nu_0 = h\nu_m$.

Entonces, un espectro Raman es una representación de la intensidad de luz que se dispersa, frente al número de onda, que al mismo tiempo se relaciona con la longitud de onda (es decir $\nu = \nu/c = 1/\lambda$), y generalmente para este tipo de espectroscopía su unidad es cm^{-1} .

2.1.1. Instrumentación

El espectrómetro Raman, principalmente está compuesto por una fuente de luz, suficientemente energética para excitar el material, lentes ópticos, rejilla de difracción para la descomposición de la luz en sus diferentes longitudes de onda, un diafragma que regula la cantidad de luz incidente, un sistema de iluminación para la muestra y un detector. Ver figura 2.1.

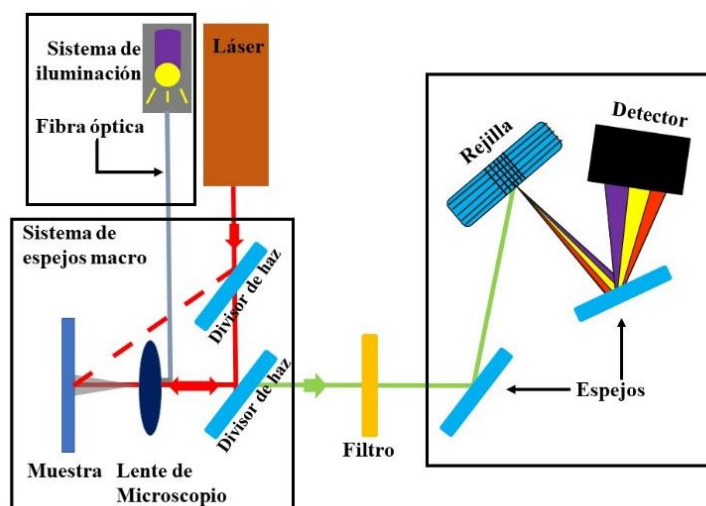


Figura 2.1. Esquema del funcionamiento de espectrómetro Raman [2].

2.2. Espectroscopía UV-Vis

Durante la interacción radiación-materia ocurren distintos fenómenos físicos, algunos de ellos son, reflexión, dispersión, fluorescencia, entre otros; pero en general al medir con UV-Vis (Ultravioleta-Visible en la región de 200 -700 nm), se limita solamente al estudio de lo que se conoce como *absorbancia*, fenómeno que se genera al momento de interactuar la luz con materiales de naturaleza acuosa. Esta técnica es un modo de la espectroscopía óptica, cuyos principios físicos se fundamentan en la ley de Beer-Lambert, estableciendo que la absorbancia de una solución es directamente proporcional a la concentración de las especies absorbentes en la solución y la longitud del camino óptico [4]. (Ver figura 2.2).

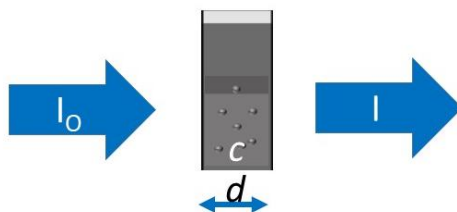


Figura 2.2. La absorción de la luz es proporcional a la concentración de la solución (c) de la muestra, así como a la longitud de la cubeta (d), siendo I_0 la radiación incidente e I la transmitida.

Debido a que la luz se puede considerar análogamente como el transporte de fotones, a los cuales se les asocia una energía, entonces cuando la materia absorbe una cierta magnitud de esta, las moléculas (o átomos) presentes también se energizan. Cuando esto sucede, (en el rango del UV y visible) los fotones llevan suficiente energía para causar transiciones entre los diferentes niveles energéticos. La longitud de onda de la luz absorbida es la que tiene la energía necesaria para mover un electrón desde un nivel de energía más bajo a uno superior. Por ejemplo, para moléculas, los niveles de energía vibracional y rotacional se superponen a los niveles de energía electrónica. Debido a que pueden ocurrir muchas transiciones con diferentes energías, las bandas se ensanchan (ver figura 2.3). La ampliación es aún mayor en soluciones debido a las interacciones solvente-soluto [5].

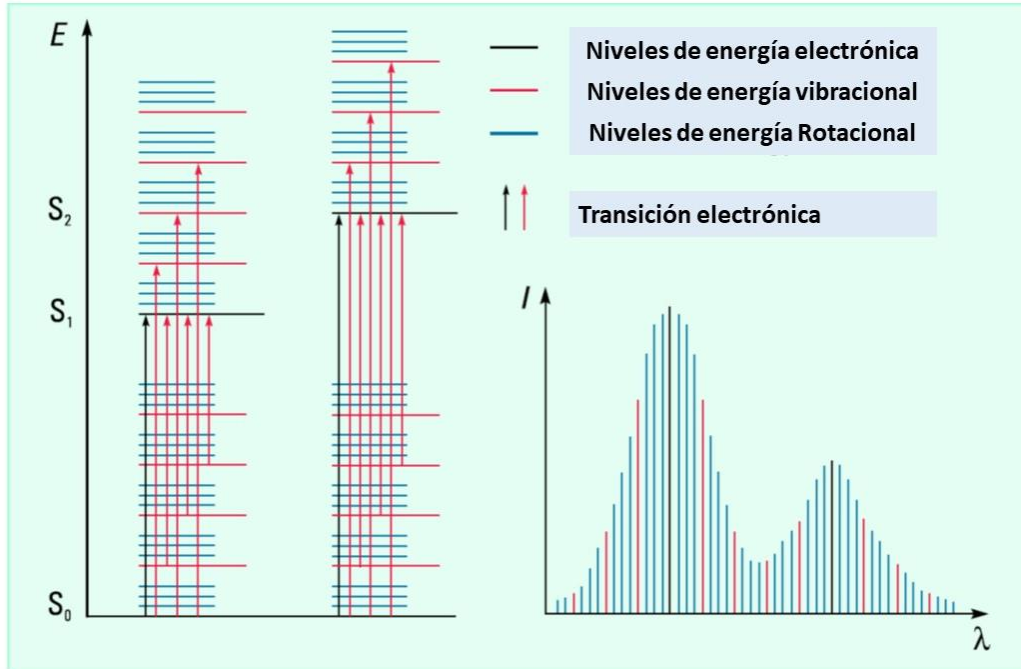


Figura. 2.3. Transiciones electrónicas entre niveles energéticos y espectro UV-vis de algún material [5].

2.2.1. Transmitancia y absorbancia

Como ya se ha mencionado, al momento de que la luz atraviesa un espesor d , de alguna muestra líquida, una cantidad de esta es absorbida por parte del medio que se interpone, disminuyendo así la intensidad de radiación que incide. Por lo que la energía de los fotones entrantes (I_0) es diferente a los de salida (I). Ahora, consideremos una sección transversal del bloque contenedor del líquido que tiene un área S (en X y Y) y un espesor infinitesimal dx . Entonces la relación que existe entre el haz de luz entrante y saliente es lo que se conoce como transmitancia (T) la cual se expresa de la siguiente forma:

$$\frac{dI}{I} = -\alpha dx \quad (\text{Ec. 2.1})$$

De la expresión (Ec. 2.1) se puede observar que la intensidad es dependiente del espesor de la muestra (dx) y α es el coeficiente de absorción óptico (o bien, es una constante de proporcionalidad que se puede llamar, sección transversal de captura). Si integramos la ecuación (2.1)

$$\int \frac{dI}{I} = -\alpha \int_0^d dx$$

Entonces,

$$\ln(I) = -\alpha d + c \quad (\text{Ec. 2.2})$$

Donde c es la constante de integración con valor, $c = \ln(I_0)$, $d=d_0$ cuando la intensidad es I_0 , entonces sustituyendo c en la ecuación 2.2 obtenemos,

$$\ln(I) = -\alpha L + \ln(I_0)$$

Simplificando,

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\alpha L \quad (\text{Ec. 2.3})$$

Obsérvese que $\frac{I}{I_0}$ es la transmitancia que sufre la luz al atravesar una solución. I es la cantidad de luz transmitida por la muestra e I_0 es la cantidad de luz incidente. Por lo tanto, la expresión queda de la siguiente forma

$$T = \frac{I}{I_0}$$

2.2.2. Instrumentación

Un espectrofotómetro UV-vis principalmente consiste en dos fuentes de luz, una de alta intensidad a base de deuterio (UV, 190-380 nm) y otra de luz visible que normalmente es una lámpara de tungsteno o tungsteno halogenado [6], un dispersor de luz, el cual sirve para dispersar las diferentes longitudes de onda con ángulos distintos, una rejilla, un detector y un fotomultiplicador para la detección de los fotones transmitidos. En la figura 2.4 se muestra un esquema de un espectrofotómetro UV-vis en el formato más básico [7].

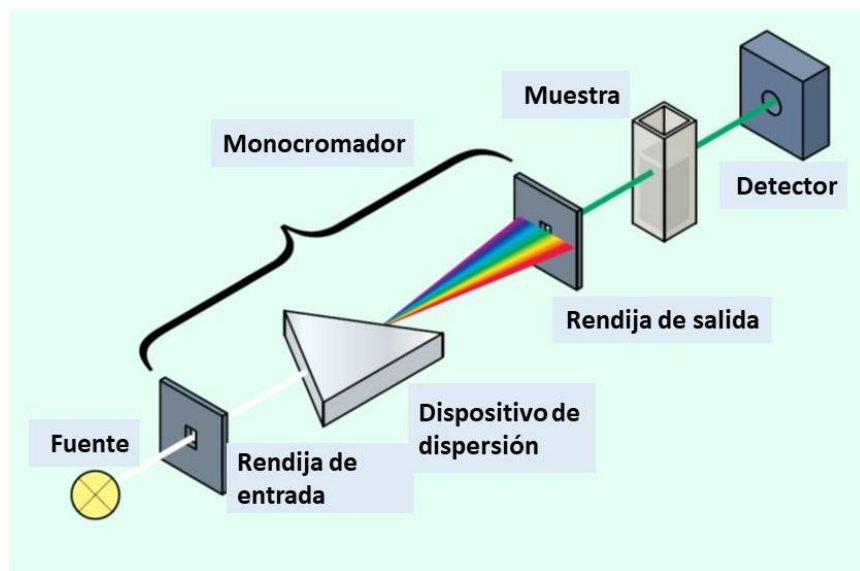


Figura 2.4. Esquema de espectrofotómetro UV-vis convencional [7].

2.3. Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido (por su acrónimo del inglés, Scanning Electron Microscopy, SEM) es una técnica que permite obtener información morfológica, topográfica y composición química, de cualquier material sólido. Siendo posible observar –desde un micrómetro ($1\ \mu\text{m}$ equivalente 1×10^{-6} metros) de superficie o incluso llegar a 1,000,000X (aumento que permite analizar hasta 1 nanómetro de área sobre el espécimen) [8]. El funcionamiento de esta técnica se basa en el bombardeo de un haz fino de electrones emitidos por una fuente, generalmente de tungsteno, altamente energéticos y enfocados sobre la superficie de una muestra.

El SEM –está compuesto por una estructura electrónica, una cavidad cilíndrica que en su interior contiene bobinas electromagnéticas (lentes electromagnéticas) para controlar la trayectoria de los electrones, bobinas de barrido para rasterizar el haz de electrones en la muestra, un sistema de bombeo de alto vacío, detectores y un monitor para la observación de señales. En la figura 2.5 se muestra un esquema referente a los componentes de un microscopio electrónico de barrido [9].

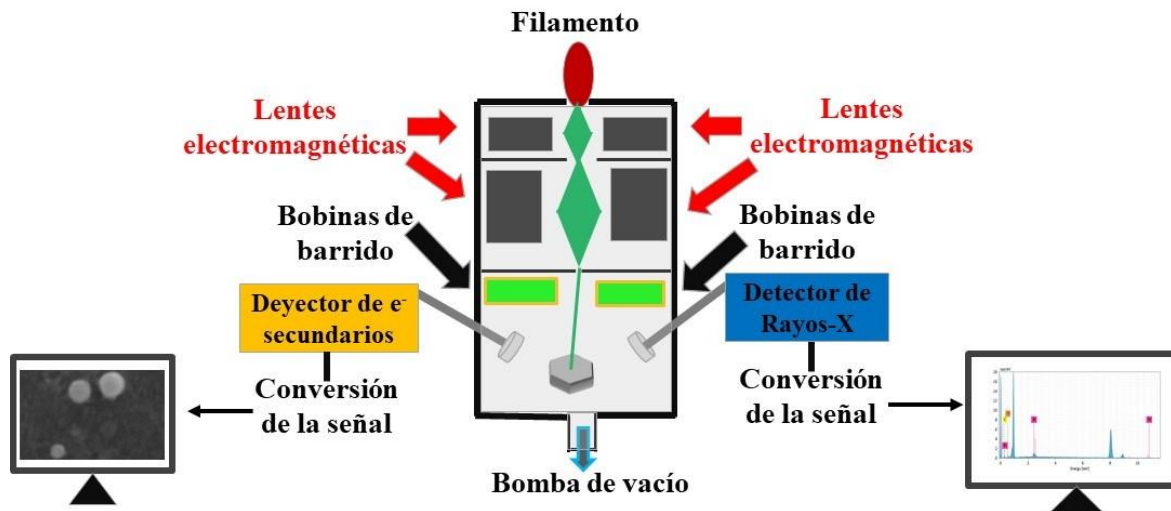


Figura 2.5. Diagrama de funcionamiento de un SEM.

Durante la interacción de los electrones emitidos por el filamento y los que se encuentran en la muestra, distintos fenómenos ocurren. Al interactuar con el material -parte del haz energético no se dispersará, aunque la mayor parte de electrones sufrirá una dispersión elástica e inelástica. En el primer caso la dirección de los electrones primarios cambia, pero se conserva su energía total. En el caso de los dispersados inelásticamente sufren un cambio en su dirección y pierden parte de su energía. La mayor parte de la energía del haz de electrones termina en el espécimen en forma de calor, generando fenómenos que se producen fuera de la muestra (efectos secundarios), involucrando electrones secundarios emitidos, electrones retrodispersados y rayos-X característicos. En la tabla IV se muestra el tipo de análisis que se obtiene a partir de los efectos secundarios. En la figura 2.6 se expone un diagrama de los efectos secundarios que ocurren a partir de la dispersión de electrones primarios.

Tabla IV. Clasificación de eventos secundarios que resultan durante la dispersión de electrones primarios.

| Efectos secundarios | Surgen a partir: | Información que proporcionan: |
|---------------------|------------------|-------------------------------|
|---------------------|------------------|-------------------------------|

| | | |
|---|---|---|
| Electrones Secundarios (Secondary Electrons, SE) | De la dispersión inelástica del haz de electrones primarios, estos remueven los electrones de valencia de los átomos de la muestra (esto para materiales con enlaces iónicos o covalentes) o de la banda de conducción (para el caso de los metales) [10]. | Obtención de micrografías con la morfología superficial del material analizado (los SE son los más utilizados en la técnica SEM). |
| Electrones Retrodispersados (Backscattered Electrons, BSE) | Una fracción considerable de los electrones primarios incidentes sufren una serie de eventos de dispersión, en consecuencia, algunos de estos invierten -completamente su dirección inicial de desplazamiento hacia la muestra, lo que genera que algunos electrones regresen a la zona donde ingresaron y salgan disparados de esta. | Obtención de micrografías, mapas o señales de composición, topografía, espesor de masa y cristalografía del material [11]. |
| Rayos-X característicos | <p>Los electrones incidentes altamente energéticos, estimulan a los átomos de la muestra para que emitan rayos-X, característicos y específicos, portando una energía propia de cada especie de átomo.</p> <p>Para que este fenómeno resulte, es necesario que el haz que porta los electrones primarios exceda la energía de enlace de las cargas negativas presentes en el espécimen.</p> <p>Estos rayos se revelan indispensable mediante un detector EDS (por su acrónimo del inglés, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy), siendo una sonda que se encuentra dentro de la cavidad del SEM [12].</p> | Se obtiene una cuantificación de elementos químicos en función del volumen de muestra que interactúa con los electrones [13]. |

Algunas señales generadas por el haz de electrones

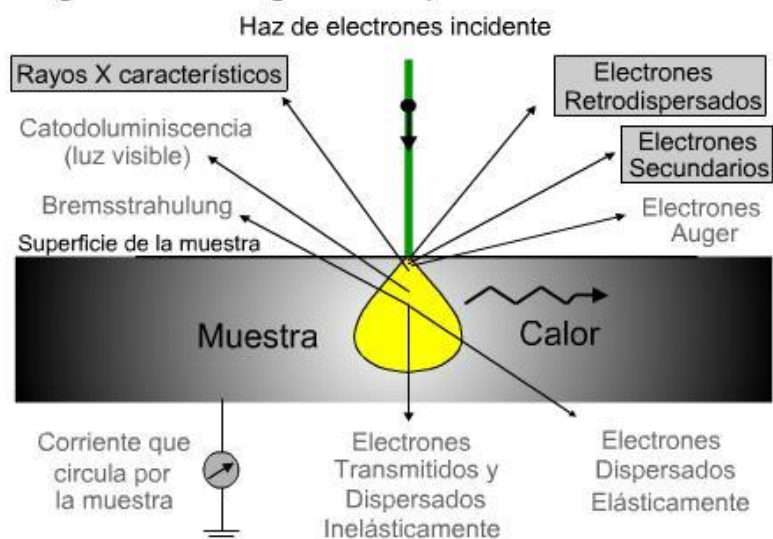


Figura 2.6. Diagrama de eventos secundarios que ocurren durante la dispersión de electrones incidentes primarios en una muestra. [9].

Referencias

- [1] T. Thomsom, «Fundamentals of Raman Spectroscopy,» Digest.
- [2] J. Otero, «Espectroscopía Raman: Fundamento y aplicaciones,» Edinburgo, 2015.
- [3] A. Kudelski, «Analytical applications of Raman spectroscopy,» *Talanta*, vol. 76, pp. 1-8, 2008.
- [4] C. A. D. Caro, UV/VIS Spectrophotometry - Fundamentals and Applications, Mettler Toledo.
- [5] T. Owen, «Principles and applications of UV-visible spectroscopy,» de *Fundamentals of UV-visible spectroscopy*, Alemania, Hewlett-Packard, 1996, pp. 10-36.
- [6] R. R. S. R. B. P. P. G. Rutuja S Shah, «INTERNATIONAL JOURNAL OF INSTITUTIONAL PHARMACY AND LIFE SCIENCES,» *International Journal of Institutional Pharmacy and Life Sciences*, vol. 5, nº 5, pp. 490-505, 2015.
- [7] T. Owen, «Instrumentation,» de *Fundamentals of UV-visible spectroscopy*, Alemania , Hewlett-Packard, 1996, pp. 38-61.
- [8] K. D. Vernon-Parry, «Scanning Electron Microscopy: an introduction,» Elsevier, 2000.
- [9] Centro de Investigacion y Control de la Calidad CICC, «Microscopia-Electronica-CICC-INC,» [En línea]. Available: <http://microscopia-electronica-cicc-inc.blogspot.com/>. [Último acceso: 18 Marzo 2019].
- [10] N. D. M. J. R. N. S. J. J. D. Goldstein J.I., «Secondary Electrons,» de *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, New York, Springer, 2007, pp. 30-37.
- [11] N. D. M. J. R. N. S. J. J. D. Goldstein J.I., «Backscattered Electrons,» de *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, New York, Springer, 2017, pp. 16-28.
- [12] G. C. a. M. C. F. Ana Violeta Gira, «Application of Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS),» de *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elseiver , 2017, pp. 153-168.
- [13] N. D. M. J. R. N. S. J. J. D. Goldstein J.I., «X-Rays,» de *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, New York, Springer , 2017, pp. 39-63.

Capítulo III. Desarrollo experimental

Metodología experimental

En este capítulo se expone con detalle la metodología práctica que se realizó durante el trabajo de investigación que conlleva a la presente tesis; argumentando las condiciones necesarias y suficientes para la obtención de NPs de Bi y Bi_2O_3 en suspensión coloidal, asistidas por ablación láser de sólidos en líquidos (LASL), además se presenta el proceso que conlleva la preparación de muestras, que son estudiadas mediante espectroscopía Raman, microscopia electrónica de barrido y espectroscopía UV-Vis.

3.1. Limpieza del blanco de ablación

Para el proceso de LASL se utilizó un blanco de Bismuto metálico, de 24 mm de diámetro por 3 mm de espesor. Este se sometió a un proceso de limpieza para obtener una síntesis óptima de partículas suspendidas en agua. Preparándolo, para el propósito, de la siguiente manera:

- Mediante una lima comercial con rugosidad de 180, el blanco se pule ligeramente sobre la superficie que interactúa con el haz del láser, para desprender cualquier indicio de óxido o suciedad altamente impregnada. El material se enjuga con suficiente agua potable, retirando así, los residuos que resulten del procedimiento.
- En un vaso precipitado se colocó un gramo de tensoactivo líquido comercial (marca salvo), diluido en 40 mililitros de agua desionizada, situando el Bismuto dentro de este.
- El vaso de vidrio se colocó dentro de un vibrador ultrasónico marca VEVOR (modelo: PS-10A) con frecuencia de 40 KHz, para brindarle una limpieza rigurosa, durante un tiempo de 12 minutos. Después de lo anterior, se aplica un enjuague con agua desionizada, usando la necesaria, para retirar por completo el tensoactivo.
- Se realizó una última limpieza. El blanco de ablación colocado en el vaso de precipitado, se le agregaron 20 ml de acetona marca (Fermot), así, nuevamente es sometido a limpieza ultrasónica con el mismo equipo, por 12 minutos.
- Finalmente se retira el líquido orgánico y tanto el contenedor como el bismuto son limpiados con 20 ml de agua desionizada. Quedando de esta forma, listo para el proceso de síntesis. (Ver figura 3.1).

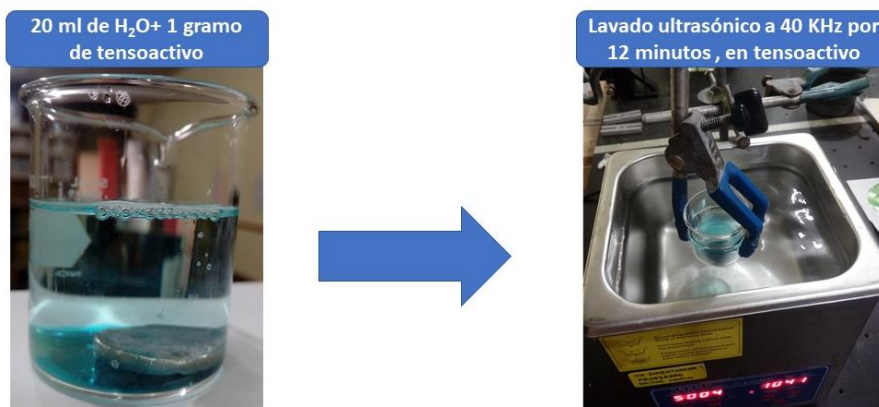


Figura 3.1. Proceso de extracción de impurezas, en las superficies del blanco de Bismuto, por medio de un limpiador ultrasónico. La tonalidad azul es debido al tensoactivo empleado para el lavado.

3.2. Síntesis de nanopartículas de Bi

Para la creación de NPs de interés, se empleó la técnica ALSL. Para lo cual se usó un sistema láser Nd: YAG (modelo Minilite II, marca Continuum) con emisión en 1064 nm, duración de pulso 7 ns, una energía por pulso de 50 mJ, y frecuencia de repetición en 15 Hz. Localizado en el laboratorio de espectroscopia Raman y procesamiento de materiales por láser, Facultad de Química UAEMex, unidad Rosedal. El blanco de Bi a irradiar se colocó dentro de un vaso precipitado de vidrio con capacidad de 40 ml, agregando 10 mililitros de agua desionizada y se irradia durante cinco minutos. Cabe mencionar que durante la ejecución del experimento no se focalizó el haz del láser con alguna lente externa. En la figura 3.2 se muestra un esquema ilustrativo del sistema experimental utilizado para la preparación de los coloides a base de NPs de Bi y agua desionizada.

En la siguiente tabla (Ver tabla V) se muestra un resumen de los parámetros de ablación para el láser y para el medio líquido.

Tabla V. Parámetros de LASL para la formación de NPs de Bi suspendidas en agua desionizada.

| Parámetros de ablación | Medio líquido |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • Longitud de onda (λ): 1064 nm • Energía por pulso: 50mJ • Potencia: 500mW • Frecuencia de repetición: 15Hz • Blanco: Bismuto • Tiempo de irradiación: 5 minutos | <ul style="list-style-type: none"> • Agua Desionizada • Volumen: 10 ml |

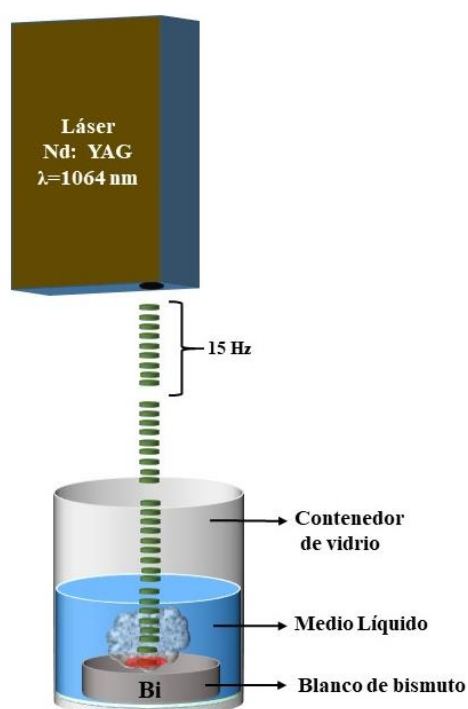


Figura 3.2. Arreglo experimental donde se realiza la síntesis de NPs de Bi por medio de LASL.

3.3. Espectroscopía Raman

Para la caracterización por espectroscopía Raman se utilizaron dos equipos: uno localizado en el Laboratorio de Espectroscopía Raman y Procesamiento de Materiales por Láser Facultad de Química-UAEMex, unidad Rosedal y otro ubicado en el laboratorio del departamento de ciencia de materiales del Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán

(TESJo). Los equipos se ilustran en la figura 3.3 y 3.4. Las características de los equipos se describen en el apéndice A.



Figura 3.3. Espectrómetro Raman localizado en el TESJo. Utilizado para la medición de espectros Raman de las NPs de Bi



Figura 3.4. Espectrómetro Raman localizado en el laboratorio de espectroscopia Raman y procesamiento de materiales, Facultad de Química UAEMex, unidad Rosedal. Empleado para la medición de espectros Raman de las NPs de Bi_2O_3 .

3.3.1. Preparación de muestras para ser observadas en el espectrómetro Raman

La preparación de las muestras para su medición en espectroscopía Raman consistió en el siguiente proceso: después de generar la suspensión coloidal por medio de LASL, cada una resulta con un volumen de 10 mililitros. Empleando un capilar de vidrio se extrajo material del contenedor de espécimen; inmediatamente después de este es depositado en la superficie de un sustrato de vidrio. Como parte de la muestra, se presenta en estado líquido, esta se somete a una evaporación térmica mediante el uso de una parrilla eléctrica, configurada con una temperatura de 70°C. Con este proceso solamente quedan las partículas sólidas depositadas en el sustrato. En la figura 3.4 se muestra un esquema, el cual describe la preparación de la muestra..

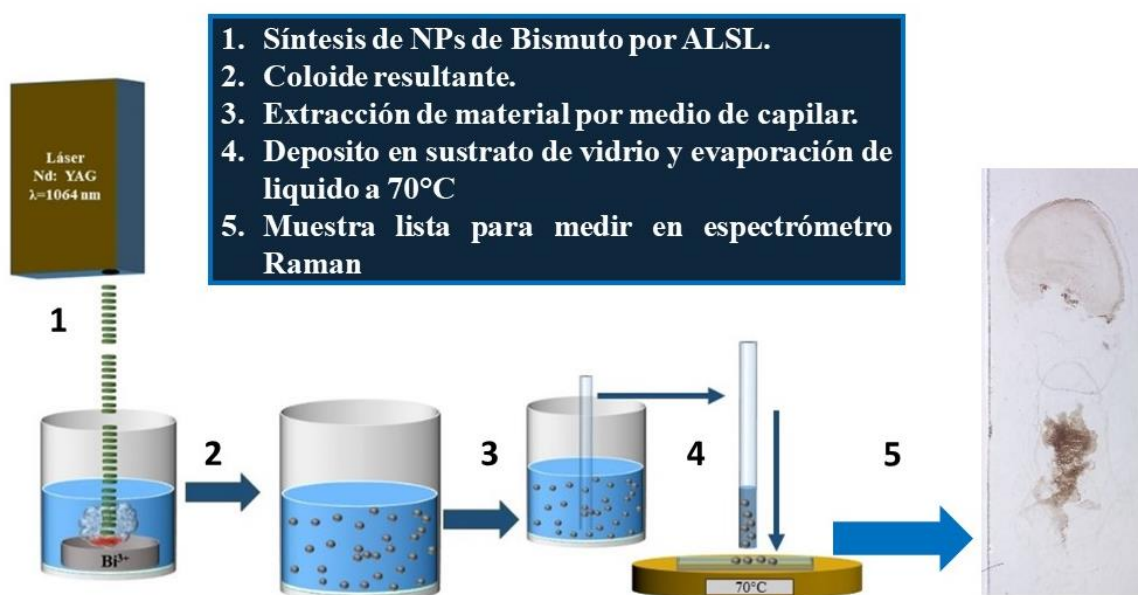


Figura 3.5. Esquema de la preparación de muestras para medir en Raman. El sustrato que se observa corresponde a NPs de Bi deshidratadas.

3.4. UV-Visible

Una vez obtenidas las soluciones coloidales, se caracterizaron por medio de un espectrofotómetro UV-Vis marca PerkinElmer modelo Lambda25, localizado en el Centro en Conjunto de Investigación de Química Sustentable (CCIQS). Ver figura 3.6.

Para la medición de la absorbancia se midió en un intervalo de 100 a 900 nm, con una resolución de 1 nm y a temperatura ambiente.



Figura 3.6. Espectrofotómetro UV-Vis, situado en el laboratorio de química ambiental del CCIQS. Empleado para medir la absorbancia de NPs de Bi y Bi_2O_3 suspendidas en agua desionizada

3.4.1. Preparación de soluciones para Caracterización UV-vis

Después de la generación de la suspensión coloidal con agua desionizada como líquido base, se extrae por medio de una pipeta graduada, 2 mililitros de material, colocándolo en un vial de vidrio con capacidad de 5 ml. Aquí se agregan 3 ml de agua desionizada con la finalidad de diluir el coloide. Después se extraen tres mililitros de material diluido y se colocan en un contenedor de cuarzo. Finalmente se situó la muestra en la cavidad del espectrofotómetro para realizar las mediciones pertinentes. Ver figura 3.7.

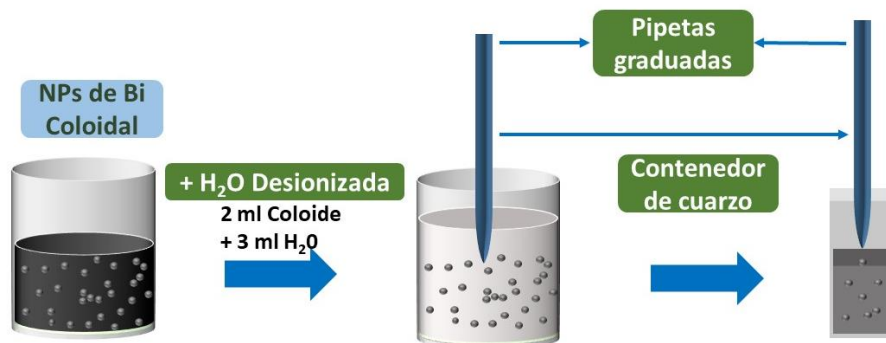


Figura 3.7. Proceso de elaboración de soluciones para medir su absorbancia en el espectrofotómetro UV-vis.

4. Microscopía Electrónica de Barrido

Para el análisis morfológico del material se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM). En la preparación de las muestras para su análisis, se efectuó un procedimiento -que consiste en dispersar las soluciones coloidales por medio de un sonicador (o limpiador ultrasónico, de características ya mencionadas), durante un tiempo de 5 minutos a 40 KHz. Esto con el fin de que las NPs suspendidas en el medio líquido tengan un alto grado de homogeneidad. Una vez que se realizó lo anterior, con un capilar es extraído material del contenedor y es depositado en sustratos de cobre con dimensiones de 1cm de ancho, 3 de largo y 0.05 cm de grosor. Este tipo de sustrato es para mejorar la conductividad eléctrica y con ello obtener micrografías de buena calidad. Como es de esperarse el material colocado en el cobre tiene líquido presente, el cual es evaporado mediante una parrilla térmica a 70°C. Finalmente, las placas metálicas se llevaron al microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-6510. Para la obtención de imágenes y análisis químico se aplicó una aceleración de 20 KeV. El equipo se muestra en la figura 3.8.

Capítulo IV. Discusión y Resultados

4.1. Resultados de síntesis de las NPs de Bi

Empleando la técnica LASL e irradiando durante cinco minutos un blanco sólido de bismuto sumergido en 10 mililitros de agua desionizada, se obtuvieron soluciones coloidales oscuras; sin embargo, al exponerlas a contraluz natural puede observarse claramente que tiene una tonalidad café (café muy oscuro, en alta concentración). En la figura 4.1 se muestran dos fotografías correspondientes al antes y después del experimento de ablación. En 4-A) se puede ver el blanco metálico utilizado en la prueba, al fondo de un vaso de precipitado y rodeado de agua desionizada. Al ser irradiado, empieza a producirse un desprendimiento de partículas (proceso de ablación), las cuales se dispersan en el líquido opacándolo (figura 4.1-B). Generándose como resultado un coloide.

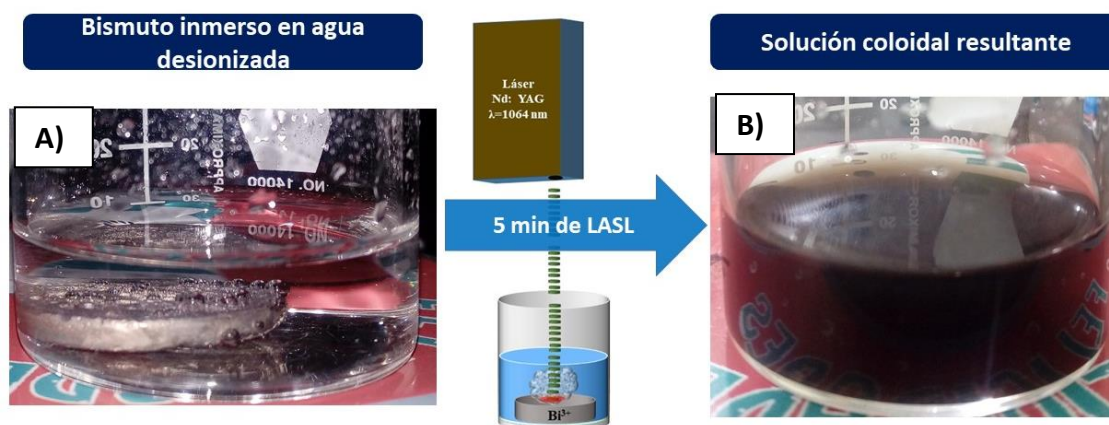


Figura 4.1. Saturación del agua desionizada debido a la difusión de NPs de Bi generadas mediante LASL.

Conforme el material ablacionado permanece suspendido en el medio líquido, este sufre cambios visuales, ya que se presenta precipitación y un cambio de contraste óptico. Con estos hechos, es como se detecta, que las partículas suspendidas están sufriendo una oxidación. En la figura 4.2 se presentan una serie de fotografías capturadas en diferentes días, empezando por el día de síntesis y finalizando en el número 15. Nótese que a partir del día 5, el material está completamente sedimentado y acromático. A partir de esta etapa, permanece sin algún tipo de cambio observable.

A partir de este momento todas las muestras -se van a referir con el término PS (post-síntesis), que significa, los días que llevan las NPs suspendidas en el agua desionizada después de generarlas mediante LASL.

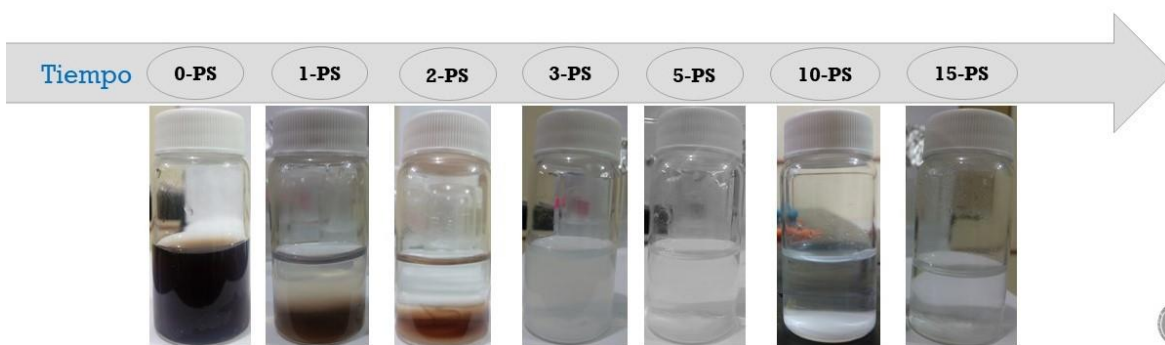


Figura 4.2. Fotografías capturadas en diferentes periodos de tiempo, empezando por el día que se realizó el experimento de LASL (0-PS), hasta el número 15.

Es importante hacer mención, que las muestras ilustradas (fig. 4.2), siempre permanecieron a temperatura ambiente, en viales de vidrio sellados y estáticos (no tuvieron ninguna perturbación que involucre vibraciones o agitaciones bruscas).

4.2. Estudio estructural, óptico y morfológico para las NPs de Bi

En esta sección se presentan resultados de espectroscopia Raman, UV-Vis y microscopia electrónica de barrido (SEM), únicamente del material que se obtuvo en el primer día de la LASL (coloide oscuro debido a la alta concentración de NPs de Bi).

En la figura 4.3 se muestra un espectro Raman obtenido del material 0-PS, presentando modos vibracionales de primer orden E_g y A_{1g} en 69.5 y 97.8 cm^{-1} respectivamente, característicos del bismuto metálico (Ver apéndice B, donde se presenta un espectro Raman del blanco de Bi empleado para generar las NPs de Bi mediante LASL). Como se puede observar, las partículas en el agua están formadas únicamente de bismuto, sin algún tipo de oxidación. De acuerdo con Torrisi et. al [2], al irradiar un blanco de Bi en agua destilada mediante un láser Nd: YAG con emisión en 1064 nm , 3 ns de ancho de pulso, 100 mJ de energía máxima y una frecuencia de repetición de 10 Hz , se obtuvieron NPs metálicas de Bi, fundamentado que el material generado no presenta oxidación alguna, hecho corroborado con el espectro Raman reportado, en el que se observan únicamente los modos de primer orden del bismuto E_g y A_{1g} . Mismos que se presentan en la muestra 0-PS, del presente trabajo. De la misma forma realizaron mediciones de UV-vis, a sus NPs de Bi expuestas en agua destilada,

obteniendo un hombro apenas definido en 269 nm obtuvieron los resultados que se presentan en la figura 4.4, donde se observan dos espectros característicos de UV-visible. La curva número 1 corresponde a una medición que se

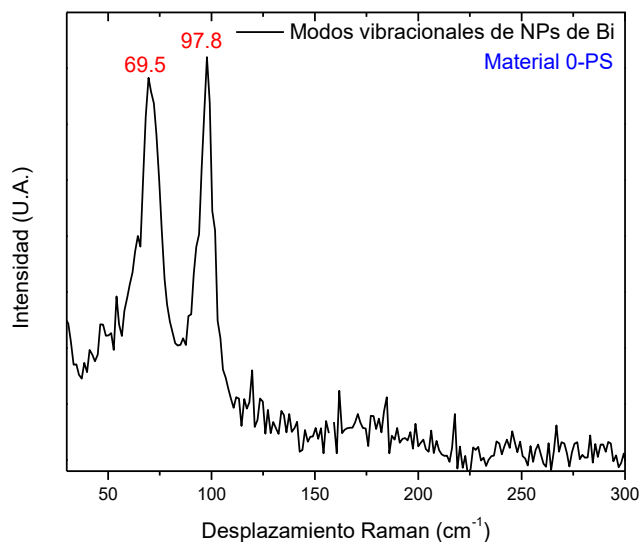


Figura 4.3. Espectro Raman de NPs metálicas de bismuto generadas mediante LASL.

realizó en agua desionizada pura, y en la 2, se expone una banda de absorción de NPs de Bi suspendidas en el mismo medio líquido. El coloide, se caracterizó inmediatamente después de realizar el experimento de ablación. Los resultados obtenidos reportan una banda de absorción, apenas definida en 270 nm, esta característica se puede asociar al pico de absorción de resonancia del plasmón superficial (SPR) de las NPs de Bi, las cuales no presentan ninguna señal SPR de absorción cuando estas están por debajo de los 10 nm, y expresan una banda bien definida en 280 nm, cuando su tamaño está por encima de los 100 nm [2]. Entonces, se puede decir que el material obtenido a través de LASL en agua desionizada, comprende un tamaño promedio, mayor a 10 nm, pero menor 100 nm.

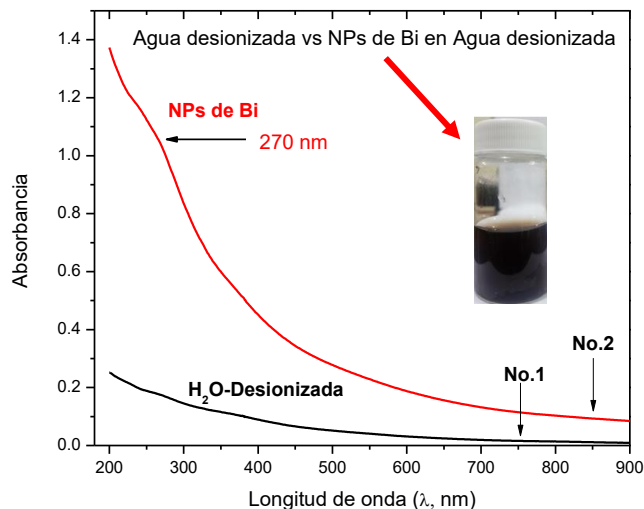


Figura 4.4. Absorbancia de agua desionizada y de NPs de Bi suspendidas en agua desionizada (material 0-PS).

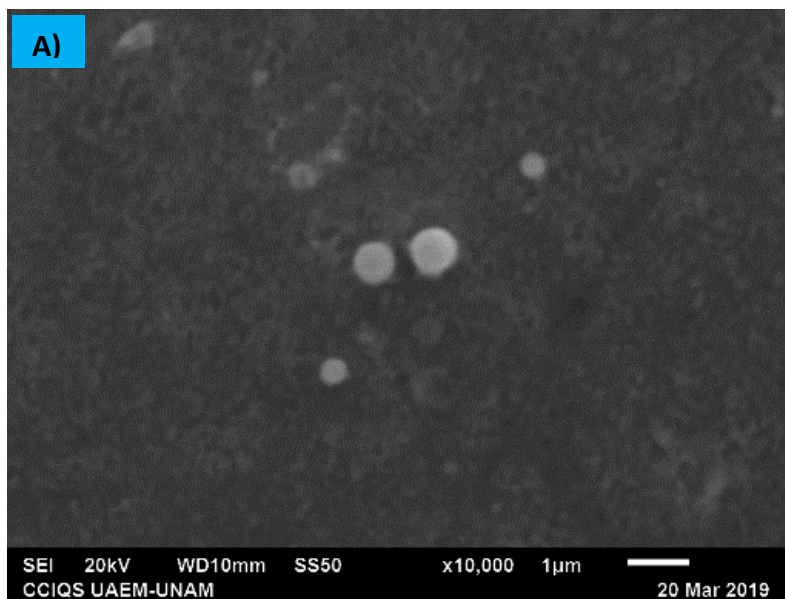
La figura 4.5 está compuesta de una serie de micrografías y un análisis de Espectroscopia de rayos-X de Energía Dispersiva (EDS, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). La Figura 4.5-A) es una micrografía obtenida del material 0-PS correspondiente a las NPs metálicas de Bi, en la que puede observarse un cúmulo de material con simetría esférica. 4.5-B) representa el área que se analizó sobre la muestra, con la finalidad de obtener una cuantificación química de elementos presentes en la zona. La Figura 4.5-C), muestra los resultados obtenidos mediante EDS, en donde se detecta la presencia de bismuto metálico en mayor proporción (como era de esperarse), ya que en esta etapa el material aun no alcanza a oxidarse. Dado que el sustrato base, donde se encuentran depositadas las NPs de Bi, es de cobre (Cu), este siempre estará presente en todos los espectros de EDS, aquí reportados. El oxígeno que aparece puede deberse a que las NPs metálicas alcanzan a oxidarse ligeramente durante el proceso de deshidratación del material suspendido en el medio líquido. Además, el ambiente donde las muestras son manipuladas, hay presencia de diferentes especies de carbono (C) y oxígeno, dispersas en el aire, por lo tanto, es completamente normal que el material depositado absorba algunas variedades de estos dos elementos. Por consiguiente, el C es observable en el espectro de composición química y la cantidad de oxígeno presente, aumenta, generando una densidad mayor que la inicial.

El porcentaje atómico teórico para el Bi_2O_3 se encuentra en una relación de 40 por ciento para el bismuto y 60 por ciento para el oxígeno; y la relación teórica en el porcentaje peso está dada para el bismuto en una cantidad de 89.69% y 10.30% corresponde al oxígeno. Los últimos dos datos teóricos se calculan con una relación trivial que consiste en un cociente de la masa molar del elemento (en

este caso del bismuto y del oxígeno, por separado) entre la masa total del compuesto y el resultado se multiplica por 100.

En la imagen 4.5-C, los resultados de la cuantificación EDS están dados en porcentaje peso, pero para poder comparar con el cálculo teórico del porcentaje atómico se toman únicamente los valores del Bi y O, que son los de interés. Si se calcula la cantidad porcentual entre estos dos elementos (sin contar el carbón presente) nos queda una relación de 26.36% de oxígeno y 73. 63% de bismuto. Convirtiendo estos dos datos a porcentaje atómico obtenemos una relación de 17.61% para Bi y 82.38% para O. Esto no concuerda con la relación atómica de 40- 60 % para el Bi_2O_3 , esto puede ser debido a la gran superficie que se analizó sobre la muestra interactuando con algunas otras especies presentes en esta (véase 4.5-B). Sin embargo, con lo que reporta la espectroscopía Raman realizada a la misma muestra, se determina que hay presencia de bismuto metálico.

La espectroscopía de Espectroscopia de rayos-X de Energía Dispersiva no es una técnica precisa de cuantificación química para muestras. En el presente trabajo solo se utilizó con el fin de estudiar genéricamente la densidad atómica del Bi y Bi_2O_3 realizando mediciones sobre una superficie significativa de las muestras preparadas con los respectivos colides.



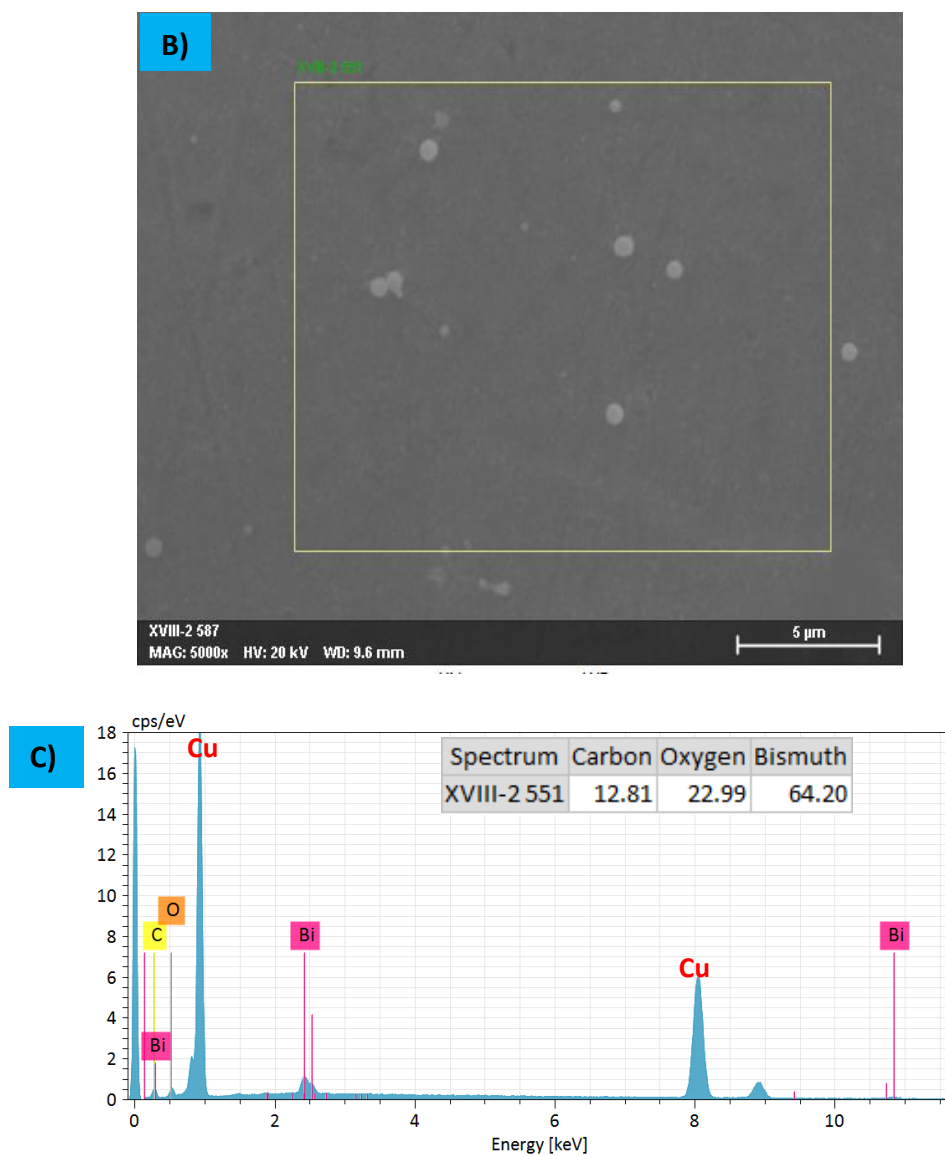


Figura 4.5. En la parte A) se muestra una micrografía SEM de NPs de Bi, en B) el área donde se realiza el análisis de EDS. La parte C) Reporta el espectro y los resultados del análisis químico del material 0-PS. La parte C) Reporta el espectro y los resultados del análisis químico del material 0-PS.

4.3. Estudio estructural, óptico y morfológico para las NPs de Bi_2O_3 .

Mientras las NPs de Bi están en contacto con el medio líquido, después de haberse generado mediante LASL, empiezan a oxidarse, esto es evidente en un lapso de 24 horas pos-síntesis (1-PS). En la Figura 4.6 se exponen dos fotografías, en la primera (4.6-1A) se muestra el coloide resultante del experimento de ablación, y en la (2B), se detalla una imagen del mismo, pero, un día después de haber realizado la síntesis, es fácil apreciar que la solución presenta cambio óptico, perceptible a simple vista. En esta etapa, se produce una precipitación de partículas sólidas que caen gradualmente (al fondo de un contenedor) por gravedad, lo cual genera, una concentración mayor de las nanopartículas en la parte inferior (ver figura 4.6-2B). Al comparar la concentración de partículas que se encuentran suspendidas en el agua, con las que se encuentran en el fondo, se llegó al siguiente análisis: a mayor concentración de material en un volumen menor, que el inicial, es más lento el proceso de oxidación, y lo contrario pasa con el material que todavía se encuentra suspendido en la parte superior (figura 4.6-2A), dado que la cantidad de partículas dispersas es muy deficiente, en relación con el volumen del líquido circundante, su oxidación es más rápida.

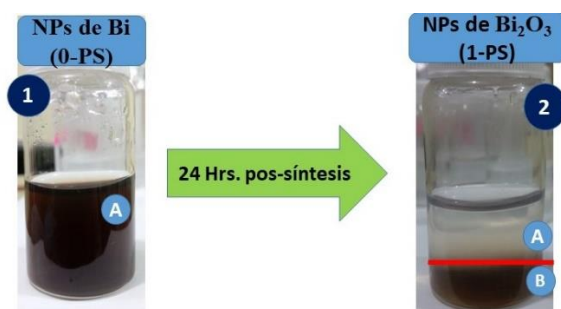


Figura 4.6. Primera etapa de Oxidación de NPs de Bi, durante las primeras 24 horas de haberlas realizado mediante LASL.

4.3.1. Caracterización por espectroscopía Raman

En la figura 4.7 se muestra una serie de espectros Raman obtenidos de las muestras (1, 2, 5 y 15) PS (Ver tabla I) respectivamente, donde se observa que a partir de 24 horas pos-síntesis, el material presenta una oxidación considerable (Fig. 4.7 A), ya que, al medir la dispersión de la luz en la muestra 1-PS exhibe modos vibracionales característicos de la fase cristalina monoclinica del óxido de

bismuto (α -Bi₂O₃), estable a temperatura ambiente. Análisis realizados en días posteriores (2, 5 y 15 después de la ablación), reportan, que el proceso de oxidación permanece estable y constante. Dado que en todos los casos que se midieron por espectroscopia Raman, resultan en la fase α del óxido de bismuto (Fig. 4.7 B, C Y D). En la tabla II se resumen las señales Raman que fueron obtenidas en este trabajo, además de una comparación con lo reportado en la literatura [3]. En la actualidad se sabe a la perfección que la α -Bi₂O₃ comprende un rango Raman entre los 50 y 600 cm⁻¹ [4], mientras que los picos que se encuentran por debajo de 120 cm⁻¹, se atribuyen a los modos de vibración de los átomos de Bi o a las vibraciones de red, y por encima de los 150 cm⁻¹ las bandas Raman se deben a los desplazamientos de los átomos de O. Los modos en el rango de 120 a 150 cm⁻¹ están definidos por los desplazamientos de los átomos de Bi y O, según lo descrito por Yi Wang et. al en su reporte [5].

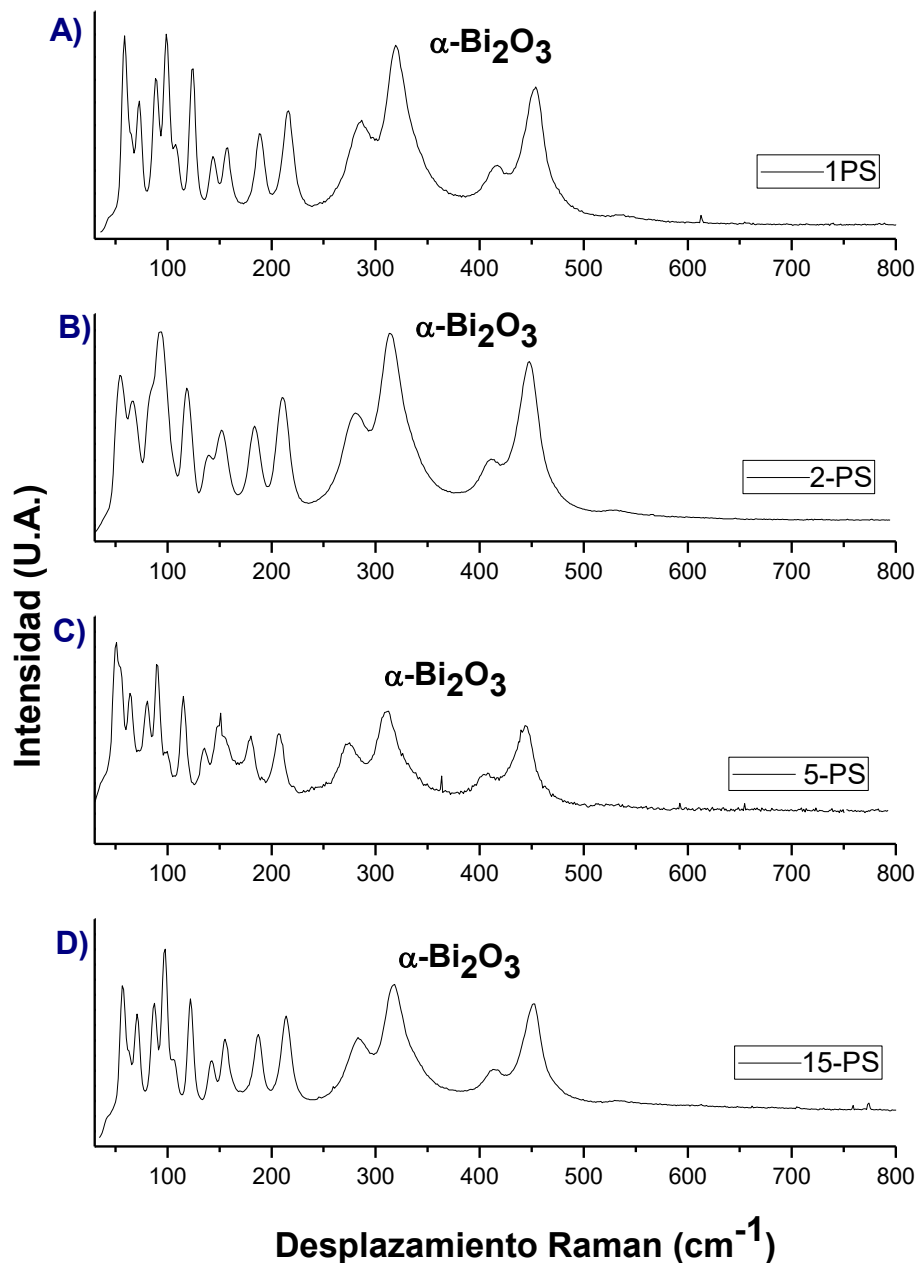


Figura 4.7. Espectros de dispersión Raman, obtenidos en días posteriores de realizar los experimentos de LASL. Presentan la formación de la fase monoclinica del Bi_2O_3 (fase α)

En los resultados de dispersión Raman obtenidos en el presente trabajo (ver tabla II), se muestran catorce bandas sobresalientes (para el siguiente análisis se toman los resultados de la muestra 15-PS) en 73, 90, 100, 108, 125, 145, 158, 190, 216, 286, 321, 415, 456 y 534 cm^{-1} . Las primeras cinco señales a los 73, 90, 100, 108, 125 cm^{-1} corresponden a los modos de vibración A_g y B_g del Bi en Bi_2O_3 , Las bandas Raman en 145 y 158 cm^{-1} se atribuyen a los estiramientos de Bi-O. Los siete picos

centrados en el rango de 158 a 534 cm^{-1} pueden atribuirse a las vibraciones de O. Las señales de dispersión Raman superiores a 200 cm^{-1} (modos del O) son muy amplias en comparación con las que se encuentran por debajo de 150 cm^{-1} (modos del Bi), esto evidencia la falta de armonía de los modos del O [3, 5].

Tabla II. Modos vibraciones característicos de las bandas del $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Datos obtenidos en el LERPML comparados con otros trabajos.

| Resultados reportados en la literatura vs Reportados en el Laboratorio de Espectroscopia Raman y Procesamiento de Materiales por Láser, Facultad de Química, UAEMex. | Pereira et.al | 1-PS | 2-PS | 5-PS | 15-PS |
|--|---------------|------|------|------|-------|
| | 54 | - | - | - | - |
| | 68 | - | - | - | - |
| | 71 | 74 | 70 | 72 | 73 |
| | 85 | 89 | 88 | 89 | 90 |
| | 95 | 99 | 99 | 98 | 100 |
| | 105 | 108 | - | 108 | 108 |
| | 120 | 125 | 123 | 124 | 125 |
| | 140 | - | - | - | - |
| | 144 | 144 | 145 | 144 | 145 |
| | 153 | 158 | 156 | 160 | 158 |
| | 185 | 189 | 188 | 189 | 190 |
| | 212 | 217 | 215 | 215 | 216 |
| | 280 | 287 | 285 | 283 | 286 |
| | 315 | 320 | 318 | 321 | 321 |
| | 334 | - | - | - | - |
| | 411 | 414 | 416 | 416 | 415 |
| | 443 | - | - | - | - |
| | 450 | 452 | 452 | 452 | 456 |
| | 474 | - | - | - | - |
| | 533 | 537 | 537 | 523 | 534 |

4.3.2 Caracterización UV-Visible del Bi_2O_3

Hasta ahora se sabe que después de irradiar un blanco de bismuto en agua desionizada, por medio de LASL se obtiene una suspensión coloidal de NPs de Bi, las cuales al estar interactuando con el agua empiezan a sufrir una oxidación. Por lo tanto, se estudió la absorbancia que presenta el material

suspendido en el medio líquido, siendo analizado en los días 1, 2, 6, 7 y 15 (material PS) posteriores a la síntesis. Comprobando que después de 24 horas (o un día post-síntesis) el material casi se ha oxidado completamente (cambiando el contraste óptico del material) lo que concuerda con lo reportado por Dadashi et. al. [6], quien realizó experimentos de LASL irradiando un blanco de bismuto en agua desionizada con un láser Nd YAG (con duración de pulso 12 ns) y emisión en 1064 nm, frecuencia de repetición de 10 Hz y una energía máxima de 118 J/pulso. Generando inicialmente NPs de Bi, y de acuerdo con los análisis de UV- realizados, estas muestran una oxidación parcial a los tres días, pasando de ser de Bi a Bi₂O₃. Si observamos la figura 4.2, donde se muestra Si observamos la figura 4.2, que muestra el proceso de maduración de las NPs de Bi del presente trabajo, se puede ver que en el día 1 y 2 de maduración, aún hay presencia de material oscuro característicos del Bi nanométrico. Lo que concuerda con lo descrito por Dadashi. En este punto coexisten NPs de Bismuto tanto de Bi₂O₃.

En la Figura 4.8 se muestra una serie de gráficas con diferentes espectros característicos de UV-vis. En 4.8-(A) se expone la banda de absorción para las NPs de Bi suspendidas en agua (siendo material 0-PS), este coloide fue medido inmediatamente después de finalizar el experimento de ablación. Observe que partir del coloide 1-PS (Fig. 4.8-B) tomado un día después del haber realizado el experimento de LASL, se empiezan a obtener absorbancias completamente distintas. Entonces, conforme las partículas permanecen en contacto con el agua, estas siguen su proceso de oxidación, como se puede apreciar en las gráficas (4.8- C, D, E y F-) correspondientes a los días 2, 6, 7 y 15, posteriores a la síntesis, representando bandas de absorción en el rango de 239 a 269 nm. En la tabla III se enlista la absorbancia resultante de los coloides analizados. Los espectros reportados (en la fig. 4.8) fueron normalizados para tener una mejor visualización de estos.

En la figura 4.9 se muestra una aproximación de las energías de ancho de banda que corresponden al material que permaneció suspendido 1, 7 y 15 días en el agua desionizada. Estos valores se estimaron mediante la ecuación de Tauc:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^2$$

Donde A es una constante, E_g representa la energía de ancho de banda, ν es la frecuencia, h es la constante de Plank y α es el coeficiente de absorción. La figura 4.9 representa gráficas de $(\alpha h\nu)^2$ contra la energía de los fotones incidentes en la muestra ($h\nu$). Reportando energías de del ancho de banda para el α -Bi₂O₃ en 3.78 eV (para el material que estuvo un día interactuando con el medio líquido), 3.8 (7 días en interacción) y 3.28 (en el día 15), que se aproxima con lo que esta reportado en la literatura [7].

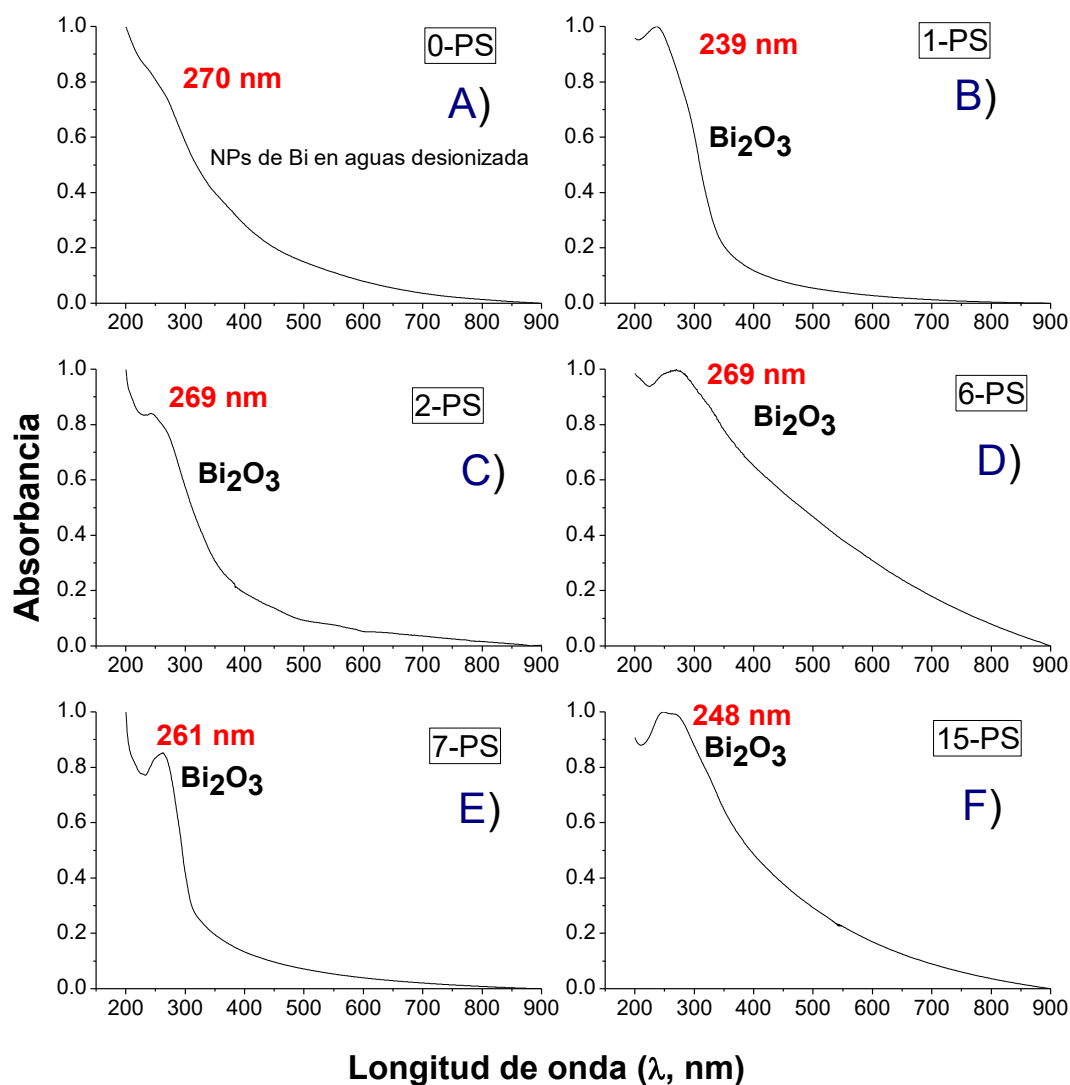


Figura 4.8. Espectros de UV-Vis. Correspondientes a (A) NPs de Bi en agua desionizada, (B) NPs de Bi un día después de ejecutar el experimento de LASL, (C) 2 días, (D) 6, (E) 7 y (F) 15, días después.

Tabla III. Nombre de colides analizados mediante espectroscopia UV-visible y absorbancia resultante. El nombre también indica los días que han estado las NPs, suspendidas en el medio líquido.

| Nomenclatura de coloide | Absorbancia en nanómetros (nm) |
|-------------------------|--------------------------------|
| 1-PS | 239 |
| 2PS | 269 |
| 6-PS | 269 |
| 7-PS | 261 |
| 15-PS | 248 |

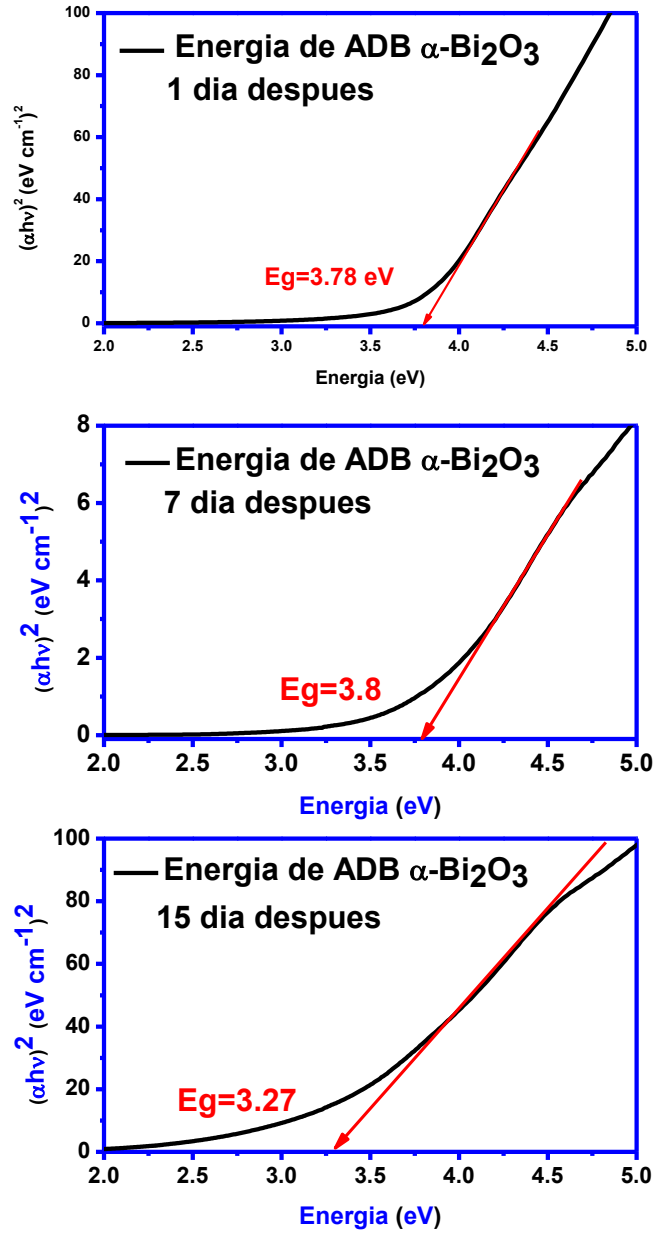


Figura 4.9. Energías de ancho de banda (ADB) del material que estuvo suspendido 24 horas, 7 días y 15 días en el agua desionizada.

4.3.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de NPs de Bi_2O_3 .

Las imágenes que se presentan en esta sección exponen un conjunto de análisis sobre la morfología y composición química del óxido de bismuto en fase alfa ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$), que se formó debido a que las NPs de Bi quedan atrapadas en una atmosfera líquida, como resultado de la LASL. Se prepararon distintas muestras (en los días 1, 3, 4, 5 y 10 post-síntesis), colocando los diferentes coloides formados, en sustratos de Cu, con la finalidad de obtener la mejor resolución posible en las imágenes que se generan mediante el microscopio electrónico de barrido. En todos los casos, las micrografías fueron adquiridas en escalas de 5 y 1 μm .

En la figura 4.10 se presentan las micrografías SEM para las diversas muestras obtenidas. Las imágenes 4.10-A y 4.10-B corresponden a la morfología del material 1-PS (24 horas después de haberse realizado la síntesis). En esta etapa se observa un cambio considerable en la morfología superficial, comparado con las esferas (NPs de Bi) que se forman inmediatamente después de realizar la LASL (ver fig. 4.5), en este momento el diámetro de las partículas aparentemente esféricas está por debajo de 1 μm , según la barra de escala. Nótese que estas conforme pasan el tiempo en contacto con el agua, empiezan a deformarse geométricamente y al mismo tiempo se va generando una coalescencia, es decir las nanopartículas empiezan hacerse cada vez más grandes y deformes (se dice que se deforman cuando se comparan con el material generado en el primer día de síntesis). En las imágenes 4.10-C y D, se detalla la forma que obtienen las NPs de Bi después de estar 76 horas expuestas al medio líquido (muestra respectiva a 3-PS) exhibiéndose aún material con simetría esférica, y por otra parte se observan zonas con un aspecto irregular. Se puede apreciar que en este punto las partículas esféricas ya han crecido a un tamaño que supera los 1000 nm (1 μm) y el resto carece de forma. La morfología del material correspondiente a 5-PS (cinco días después de realizar LASL) se presenta en 4.10-E y F). En esta etapa, las NPs de Bi dispersas en el coloide, ya se encuentran completamente oxidadas, esto se deduce porque presentan una precipitación total, y pasan de ser partículas completamente oscuras a totalmente claras, transformándose en Bi_2O_3 , y según lo reportado por la espectroscopía Raman (sección 4.3.1), hay presencia de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Finalmente, a los diez días, que el material estuvo suspendido en el agua (10-PS) se tomaron las micrografías mostradas en 4.10-G y H), en las cuales se puede observar que ya no hay material con apariencia esférica sino completamente -de forma asimétrica. Aquí también es evidente que las partículas del espécimen has crecido bastante, rebasando completamente la escala de 1 μm propuesta por el microscopio electrónico.

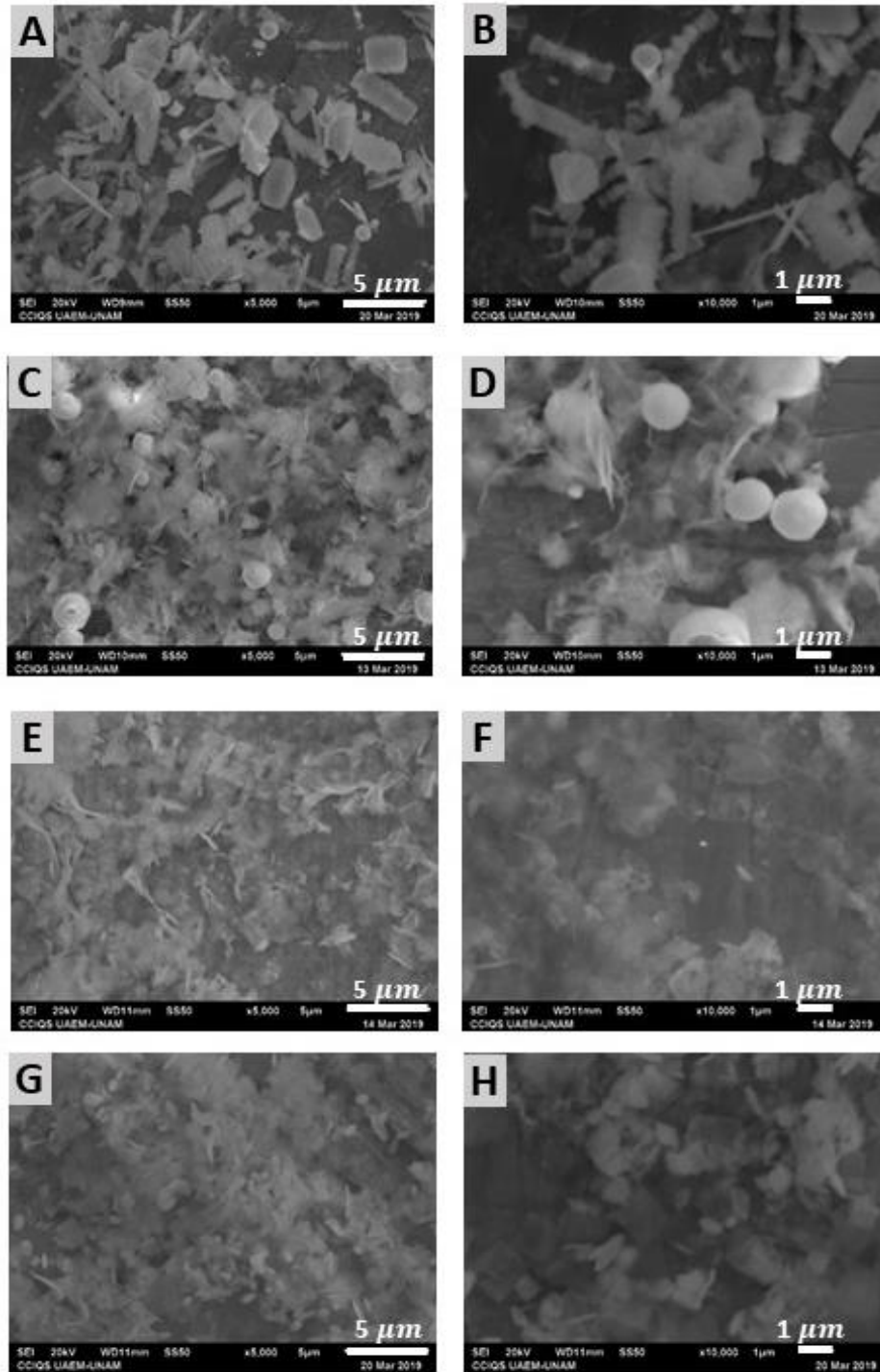


Figura 4.10. Micrografías SEM capturadas en diferentes días después de -haber realizado el experimento de LASL. (A, B) corresponde al material 1-PS. (C, D) 3-PS, (E, F) 5-PS. Y (G, H) 10-PS

Adicionalmente, por medio del microscopio electrónico de barrido y un detector de energía dispersiva de rayos-X, se obtuvieron análisis de cuantificación química. Estos solo con la finalidad de conocer los elementos que están presentes, en las mismas muestras que se emplearon para la obtención de las micrografías antes descritas.

En la figura 4.11 se muestran una serie de espectros característicos de EDS. Estos reportan en todos los casos analizados Bi y O. En (A) exponen los resultados de la muestra 1-PS, (B) corresponde al material 3-PS, (C) al 5-PS y (D) al 10-PS. Todos los demás elementos presentes (a excepción del cobre, este es el sustrato donde las partículas están depositadas), pudieron ser absorbidos del ambiente donde las muestras son manipuladas. En la tabla IV se muestran los resultados en porcentaje atómico solo para el Bi y O.

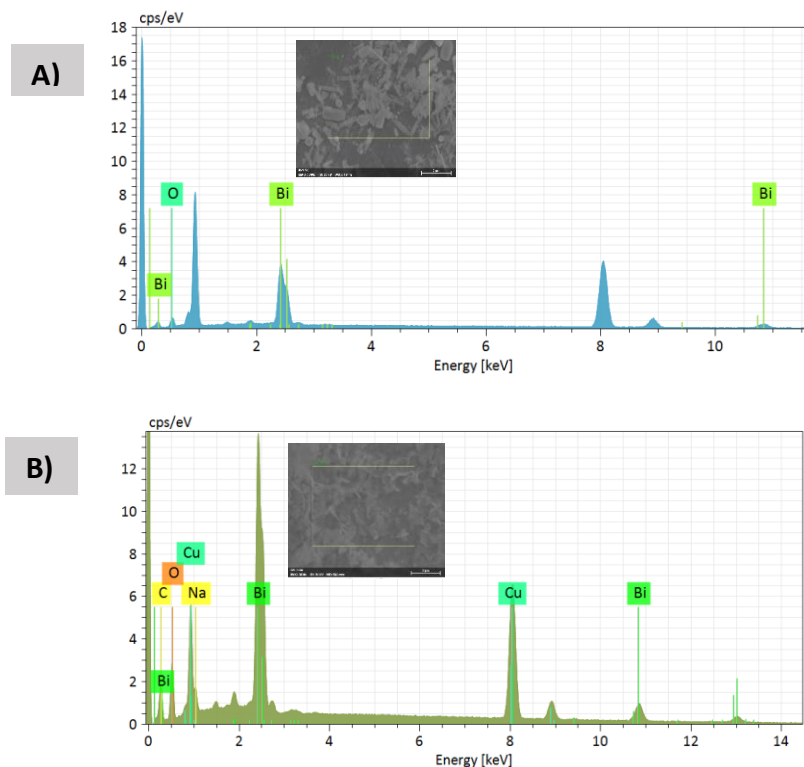


Figura 4.11. Resultados EDS. (A) muestra 1-PS, (B) 3-PS, (C) 5-PS y (D) 10 PS

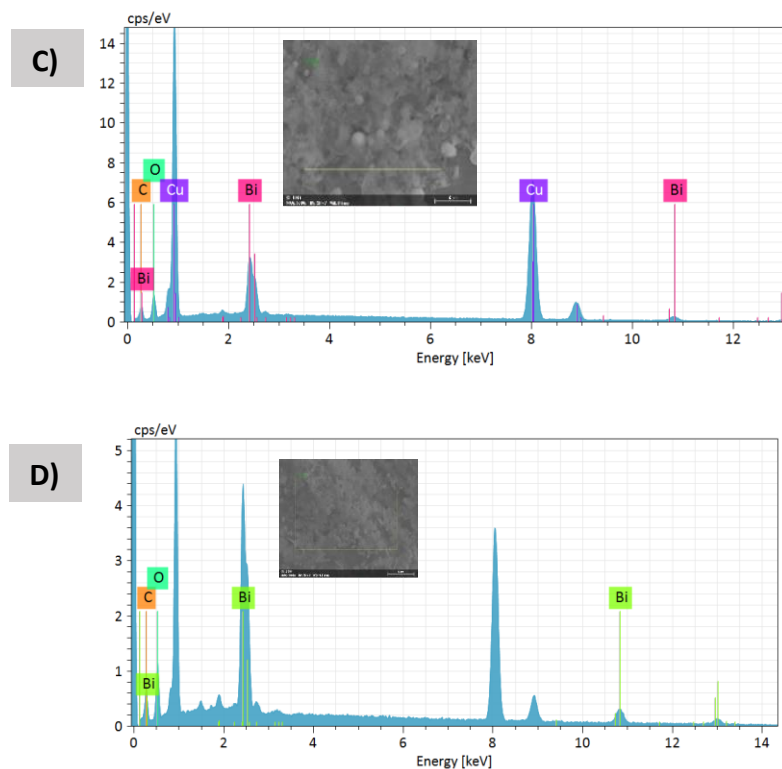


Figura 4.11 (continuación)

Tabla IV. Porcentaje atómico de las diferentes muestras que se utilizaron para SEM.

| Muestra | Porcentaje Atómico (At%) | |
|---------|--------------------------|---------|
| | Bi | O |
| 1-PS | 34.9555 | 65.0444 |
| 3-PS | 28.6050 | 71.3949 |
| 5-PS | 19.7498 | 80.2501 |
| 10-PS | 27.1786 | 72.8213 |

Recuerde que el porcentaje atómico teórico para el Bi_2O_3 está en una relación 40- 60 %. En la tabla IV se puede observar que para la muestra 1-PS hay una proximidad a este valor. Sin embargo, para las muestras 3, 5 y 10 pos-síntesis hay una gran variación. Esto se puede deber a diferentes factores tales como la absorción de oxígeno del medio circundante por la muestra, también influye el área sobre la muestra en la cual se midió el EDS, o el material pudo seguir oxidándose, estando en estado sólido (es decir, el material pudo aumentar su grado de oxidación estando depositado y deshidratado en el sustrato de cobre).

4.4. Resumen del capítulo

En el presente trabajo de tesis se realiza un estudio sobre la oxidación gradual que sufren NPs de Bi generadas mediante Ablación Láser de Sólidos en Líquidos (LASL) empleando como agente oxidante agua desionizada. Por medio de lo anterior se obtiene una solución coloidal que conforme pasa el tiempo, genera una precipitación y cambio de contraste óptico, lo cual indica que el material que se encuentra suspendido (NPs de Bi) se está oxidando. Por medio de espectroscopía Raman se reporta que en el primer día que se realiza la síntesis hay presencia de Bi metálico en el coloide y la fotoespectroscopía UV-vis demuestra el estado nanométrico del material.

Al estar suspendido el material en el agua desionizada, este sufre una oxidación que por espectroscopía Raman se demuestra la formación de la fase monoclinica del óxido de bismuto (α - Bi_2O_3). El UV-vis muestra un cambio de absorbancias de 270 nm (cuando el coloide es de NPs de Bi) y una variación entre 239 a 269 nm cuando las NPs se han oxidado. Por otra parte la microscopía electrónica de barrido (SEM, por su acrónimo del inglés) muestra una deformación del material, es decir el primer día de la síntesis se forman nanopartículas con geometría esférica y al paso del tiempo que están en contacto con el medio líquido, estas se van deformando a sistemas asimétricos. Y al mismo tiempo que se deforma el material, este genera una coalescencia. Por este motivo en las micrografías el material se observa en dimensiones más grandes, comparando esto con la escala micrométrica del microscopio.

Referencias

- [1] X. Fengling, X. Xiaoyang, X. Li, L. Zhang, L. Zhang, H. Qiu, W. Wang, Y. Liu and J. Gao, "Preparation of Bismuth Nanoparticles in Aqueous Solution and Its Catalytic Performance for the Reduction of 4-Nitrophenol," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, p. 10576–10582, 2014.
- [2] L. Torrisi, L. Silipigni, N. Restuccia, N. Cuzzocrea, M. Cutroneo, F. Barreca, B. Fazio, G. Di Marco and S. Guglielmino, "Laser-generated bismuth nanoparticles for applications in imaging and radiotherapy," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 119, pp. 62-70, 2018.
- [3] V. N. Denisov, A. N. Ivlest, A. S. Lipin, B. N. Mavrin and V. G. Orlov, "Raman spectra and lattice dynamics of single-crystal α -Bi₂O₃," *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 9, p. 4967–4978, 1997.
- [4] A. L. J. Pereira, S. Gomis, J. A. Sans, J. Pellicer-Porres, F. J. Manjon, A. Beltran, P. Rodríguez-Hernandez and A. Muñoz, "Pressure effects on the vibrational properties of α -Bi₂O₃: an experimental and theoretical study," *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 26, p. 16, 2014.
- [5] Y. Wang, J. Zhao, Y. Zhu, B. Zhou, X. Zhao and Z. Wang, "Controlled fabrication and optical properties of 3D hierarchical -Bi₂O₃ siamesed microflowers," *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 434, p. 296– 302, 2013.
- [6] S. Dadashi, R. Poursalehi and H. Delavari H, "Formation, gradual oxidation mechanism and tunable optical properties of Bi/Bi₂O₃ nanoparticles prepared by Nd:YAG laser ablation in liquid: dissolved oxygen as genesis of tractable," *Materials Research Bulletin*, vol. 97, pp. 421-427, 2018.
- [7] Raid A. Ismail and Fattin A. Fadhil, "Effect of electric field on the properties of bismuth oxide nanoparticles prepared by laser ablation in water", *J Mater Sci: Mater Electron*, (2014) 25:1435–1440

Capítulo V. Conclusiones

Mediante la técnica de ALS se prepararon NPs de Bi suspendidas en agua desionizada. Así mismo, se estudió el proceso de oxidación de las mismas durante un periodo de 15 días.

Se observó que la suspensión coloidal no fue estable. La suspensión coloidal pasó de ser un líquido oscuro a un líquido transparente con material sedimentado que cambió de coloración con el transcurso de los días. El cambio de coloración se atribuyó a formación de óxido de bismuto, según lo reportado por otros grupos de investigación.

Mediante espectroscopía UV-Vis se encontró que el espectro de absorción óptica de la suspensión coloidal obtenida del proceso de ablación (día cero) indica la presencia de NPs de Bi, según lo reportado por otros grupos de investigación. El espectro Raman confirmó la presencia de bismuto en la suspensión del día cero. Las NPs de Bi se aglomeran formando partículas submicrométricas de forma esférica según lo que se observa en las micrografías obtenidas por SEM.

Se encontró que, a las 24 horas, las NPs de Bi sufrieron una oxidación, proceso que se estudió mediante análisis de UV-Vis (calculando la energía del ancho de banda), espectroscopía Raman y con microscopía electrónica de barrido. Con lo cual se observa la que el material sufre una transformación de Bi a α -Bi₂O₃. Así mismo, la morfología se ve afectada, presentándose partículas de diversas formas.

Los cambios más importantes se dieron en un tiempo de 48 horas. El sistema se puede describir como una mezcla de NPs de Bi con NPs de Bi₂O₃ o bien como estructuras núcleo-coraza Bi@Bi₂O₃, según lo propuesto por Dadashi et al.

El material sedimentado se vuelve estable a partir de las 72 horas y en base a los resultados, el material se está compuesto por α -Bi₂O₃.

Trabajo futuro

- Se desea realizar mediciones en microscopía electrónica de transmisión (TEM, por su acrónimo del inglés), para medir el tamaño promedio de las NPs de Bi y estudiar el proceso de maduración conforme permanecen en el medio líquido.
- Medición de planos cristalográficos por medio de DRX (Difracción de rayos-X) de las NPs de Bi y el proceso de su maduración.
- Se quiere realizar los experimentos de LASL en diferentes medios líquidos como: Peróxido de hidrogeno (diferentes concentraciones), entre otros, con el fin de obtener distintos polimorfos del Bi_2O_3 .

Apéndice A

Equipo del Laboratorio de Espectroscopía del Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán

Espectrómetro de la marca Jobin-Yvon-Horiba, modelo XploRa Plus. Emplea tres sistemas laser de estado sólido con emisiones en 532, 638 y 785 nm, utilizando para el presente trabajo, la longitud de onda en 532 nm como fuente de excitación. Contiene un microscopio óptico de la marca Horiba Autoswitch, como sistema de focalización y recolección de luz. Cada espectro fue producto de 50 adquisiciones de 1 segundo cada una. Se empleó un objetivo óptico con aumento en 50X para todas las mediciones realizadas. En la figura 3.2 se muestra una fotografía del microscopio Raman ubicado en el laboratorio de ciencia de materiales del Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán (TESJo).

Equipo del Laboratorio de Espectroscopía Raman y Procesamiento de Materiales por Láser, Facultad de Química.

Espectrómetro de la marca Jobin-Yvon-Horiba, modelo LabRaman HR-800. Emplea un láser de He-Ne con emisión en 632.8 nm como fuente de excitación y un microscopio óptico modelo DX 41 de la marca Olympus como sistema de focalización y recolección de luz. Cada espectro fue producto de 5 adquisiciones de 350 segundos cada uno. Se empleó un objetivo óptico con aumento de 50X para todas las mediciones realizadas. En la figura 3.3 se presenta una fotografía del equipo microRaman de la Facultad de Química-UAEMex, campus Rosedal, con el que se midieron las muestras 1, 2, 5, 15 PS.

Apéndice B

Espectro Raman obtenido de un blanco de bismuto (Bi) metálico. Producto de ocho adquisiciones de 500 segundos cada una. Claramente se observan los modos vibracionales de primer orden E_g y A_{1g} del Bi en 69.1 y 97.6 cm^{-1} .

